



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

SLEDOVÁNÍ VLIVU TEPLoty NA VLASTNOSTI LITHIUM- IONTOVÉ BATERIE

ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF LITHIUM-ION BATTERY UNDER ELEVATED TEMPERATURE

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Barbora Kulíková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.

BRNO 2019

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor **Elektrotechnická výroba a materiálové inženýrství**

Ústav elektrotechnologie

Studentka: Bc. Barbora Kulíková

ID: 168329

Ročník: 2

Akademický rok: 2018/19

NÁZEV TÉMATU:

Sledování vlivu teploty na vlastnosti lithium-iontové baterie

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s nejčastějšími komerčními typy akumulátorů.

Popište historický vývoj, konstrukční uspořádání a materiálové složení vnitřních částí Li-ion akumulátoru.

Proveďte měření vybíjecích charakteristik a teplotních profilů Li-ion akumulátorů a porovnejte je s katalogovými údaji výrobců.

Zjistěte vliv provozní teploty na životnost akumulátorů.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle doporučení vedoucího práce.

Termín zadání: 4.2.2019

Termín odevzdání: 21.5.2019

Vedoucí práce: doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.

Konzultant:

doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.
předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá sledováním vlivu teploty na vlastnosti lithium-iontové baterií, rešerší tohoto tématu a návrhem experimentů. Shrnutí teorie obsahuje kapitola číslo jedna diplomové práce. Postupně je popsán historický vývoj lithiových akumulátorů, na něj navazuje popis principu funkce těchto akumulátorů. Plánované experimenty jsou popsány v druhé kapitole a byla k nim vytvořena bloková schémata a vývojové diagramy. Ve třetí kapitole je popsáno pracoviště a způsob provedení experimentů. V poslední kapitole jsou experimenty vyhodnoceny a výsledky popsány.

KLÍČOVÁ SLOVA

Akumulátory, lithno-iontové baterie, teplota, nabíjecí charakteristiky, vybíjecí charakteristiky

ABSTRACT

This Master's thesis deals with a monitoring of the temperature influence on Li-ion batteries, literature search of this topic and proposal of experiments. First chapter contains the theory of evolution and fundamentals of the Li-ion batteries. Planned experiments with flow charts and block diagrams are described in the second chapter. The work station is explained along with a description of the execution of the experiments in the third chapter. The experiments are analyzed and results explained in the last chapter.

KEYWORDS

Accumulators, lithium-ion batteries, temperature, charging characteristics, discharging characteristics

KULÍKOVÁ, B. *Sledování vlivu teploty na vlastnosti lithium-iontové baterie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie, 2019. 83 s. Diplomová práce. Vedoucí práce: doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma Sledování vlivu teploty na vlastnosti lithium-iontové baterie jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího semestrálního projektu a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autorka uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušila autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhla nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a/nebo majetkových a jsem si plně vědoma následků porušení ustanovení § 11 a následujících zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne

.....

(podpis autora)

OBSAH

Obsah	iv
Seznam obrázků	vi
Seznam tabulek	ix
Úvod	1
1 Lithium-Iontové baterie	2
1.1 Vývoj lithium-iontových baterií	2
1.2 Princip a vlastnosti lithium-iontových baterií.....	3
1.2.1 Elektrody.....	5
1.2.2 Chemické reakce v článku	8
1.2.3 Interkalační proces	9
1.2.4 Elektrolyt	9
1.2.5 Nabíjení a vybíjení	10
1.2.6 Vliv teploty	12
2 Návrh experimentu	14
2.1 Popis jednotlivých experimentů.....	14
2.1.1 Ověření funkčních parametrů akumulátorů – porovnání s datasheetem.	14
2.1.2 Ověření funkčních parametrů akumulátorů při různých teplotách	16
2.1.3 Testování změny teploty článků (samoohřev) při vybíjení/nabíjení různými proudy.....	17
2.1.4 Dlouhodobé testy: ověření vlivu okolní teploty na životnost (pokles kapacity)	19
3 Experimentální pracoviště	21
4 Výsledky experimentu	24
4.1 Experiment č. 1: ověření funkčních parametrů akumulátorů	24
4.2 Experiment č. 2: Ověření funkčních parametrů akumulátorů při různých teplotách	30
4.3 Experiment č. 3: Změna teploty článků při vybíjení a nabíjení různými proudy	41

4.4	Experiment č. 4: ověření vlivu okolní teploty na životnost (pokles kapacity)	61
5	Závěr	66
	Literatura	68
	Seznam příloh	72

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1.1 Struktura Li-ion akumulátoru. [23].....	4
Obr. 1.2 Vybíjecí charakteristiky Li-ion článku s anodou z čistého uhlíku a grafitu. [36].....	7
Obr. 1.3 Princip funkce lithiového akumulátoru. [23].	8
Obr. 1.4 Zjednodušený model interkalačního procesu. [38].	9
Obr. 1.5 Průběh napětí a proudu při nabíjení akumulátoru Li-ion. [47].	11
Obr. 1.6 Vybíjecí charakteristiky v závislosti na proudu. [48]	12
Obr. 1.7 Graf vlivu teploty na průběh vybíjení. [50]	13
Obr. 2.1 Blokové schéma k prvnímu experimentu.....	15
Obr. 2.2 Vývojový diagram k prvnímu experimentu.	15
Obr. 2.3 Blokové schéma k druhému experimentu.	16
Obr. 2.4 Vývojový diagram k prvnímu experimentu.	17
Obr. 2.5 Blokové schéma k třetímu a čtvrtému experimentu.....	18
Obr. 2.6 Vývojový diagram k třetímu experimentu.	19
Obr. 2.7 Vývojový diagram ke čtvrtému experimentu.....	20
Obr. 3.1 Automatická měřicí ústředna.	22
Obr. 3.2 Svorkovnice.	22
Obr. 3.3 Uživatelské prostředí pro měření.	23
Obr. 4.1 Vybíjecí charakteristika Li-ionových článků různých výrobců při proudu 1 C.....	26
Obr. 4.2 Nabíjecí charakteristika Li-ionových článků různých výrobců při proudu 1 C.....	27
Obr. 4.3 Závislost teploty na stavu vybíjení Li-ionových článků různých výrobců při proudu 1 C.	28
Obr. 4.4 Závislost teploty na stavu nabíjení Li-ionových článků různých výrobců při proudu 1 C.	29
Obr. 4.5 Nabíjecí charakteristiky článku Molicel při proudu 1 C a různých teplotách.....	31
Obr. 4.6 Nabíjecí charakteristiky článku Samsung při proudu 1 C a různých teplotách.....	32
Obr. 4.7 Nabíjecí charakteristiky článku Sony při proudu 1 C a různých teplotách.	33

Obr. 4.8 Nabíjecí charakteristiky článku LG při proudu 1 C a různých teplotách.	34
Obr. 4.9 Vybíjecí charakteristiky článku Molicel při proudu 1 C a různých teplotách.....	35
Obr. 4.10 Vybíjecí charakteristiky článku Samsung při proudu 1 C a různých teplotách.....	36
Obr. 4.11 Vybíjecí charakteristiky článku Sony při proudu 1 C a různých teplotách.	37
Obr. 4.12 Vybíjecí charakteristiky článku LG při proudu 1 C a různých teplotách.	38
Obr. 4.13 Závislost teploty na stavu nabíjení Li-ionových článků různých výrobců při proudu 1 C.....	39
Obr. 4.14 Závislost teploty na stavu vybíjení Li-ionových článků různých výrobců při proudu 1 C.....	40
Obr. 4.15 Závislost teploty na hodnotě vybíjecího proudu u baterie Molicel pro různé vybíjecí proudy.	43
Obr. 4.16 Závislost teploty na hodnotě vybíjecího proudu u baterie Samsung pro různé vybíjecí proudy.	44
Obr. 4.17 Závislost teploty na hodnotě vybíjecího proudu u baterie Sony pro různé vybíjecí proudy.	45
Obr. 4.18 Závislost teploty na hodnotě vybíjecího proudu u baterie LG pro různé vybíjecí proudy.	46
Obr. 4.19 Závislost teploty na hodnotě nabíjecího proudu u baterie Molicel pro různé nabíjecí proudy.....	47
Obr. 4.20 Závislost teploty na hodnotě nabíjecího proudu u baterie Samsung pro různé nabíjecí proudy.....	48
Obr. 4.21 Závislost teploty na hodnotě nabíjecího proudu u baterie Sony pro různé nabíjecí proudy.	49
Obr. 4.22 Závislost teploty na hodnotě nabíjecího proudu u baterie LG pro různé nabíjecí proudy.	50
Obr. 4.23 Průběh teploty při nabíjení pro baterie různých výrobců při vybíjecím proudu 2 C.	51
Obr. 4.24 Průběh teploty při vybíjení pro baterie různých výrobců při vybíjecím proudu 2 C.	52
Obr. 4.25 Vybíjecí charakteristika v závislosti na vybíjecím proudu u baterie Molicel.....	53
Obr. 4.26 Vybíjecí charakteristika v závislosti na vybíjecím proudu u baterie Samsung.....	54
Obr. 4.27 Vybíjecí charakteristika v závislosti na vybíjecím proudu u baterie Sony.	55

Obr. 4.28 Vybíjecí charakteristika v závislosti na vybíjecím proudu u baterie LG.	56
Obr. 4.29 Nabíjecí charakteristika v závislosti na nabíjecím proudu u baterie Molicel.	57
Obr. 4.30 Nabíjecí charakteristika v závislosti na nabíjecím proudu u baterie Samsung.	58
Obr. 4.31 Nabíjecí charakteristika v závislosti na nabíjecím proudu u baterie Sony.	59
Obr. 4.32 Nabíjecí charakteristika v závislosti na nabíjecím proudu u baterie LG.	60
Obr. 4.33 Závislost kapacity článků výrobce Molicel v závislosti na počtu proběhnutých nabíjecích cyklů.	62
Obr. 4.34 Závislost kapacity článků výrobce Samsung v závislosti na počtu proběhnutých nabíjecích cyklů.	63
Obr. 4.35 Závislost kapacity článků výrobce Sony v závislosti na počtu proběhnutých nabíjecích cyklů.	64
Obr. 4.36 Závislost kapacity článků výrobce LG v závislosti na počtu proběhnutých nabíjecích cyklů.	65

SEZNAM TABULEK

Tab. 1.1 Vlastnosti Li-ion akumulátoru [24].....	4
Tab. 1.2 Srovnání technologií lithiových akumulátorů. [34]	6
Tab. 4.1 Průměrné oteplení článků během jednoho cyklu vybití a nabití.	25
Tab. 4.2 Porovnání kapacity článků různých výrobců.	25
Tab. 4.3 Průměrný pokles kapacity během 8 cyklů při různých teplotách.	30
Tab. 4.4 Průměrné hodnoty ohřevu jednotlivých článků během jednoho cyklu vybití a nabití při použití různých vybíjecích proudů.	42
Tab. 4.5 Pokles kapacity po 38 a 374 cyklech nabíjení.	61

ÚVOD

Tato diplomová práce se zabývá sledováním vlivu teploty na vlastnosti lithiium-iontových baterií. Diplomová práce probíhá ve spolupráci se společností Akuenergy. Praktický experiment byl proveden s pomocí automatizované měřicí ústředny ve školní laboratoři. Hlavní sledovanou vlastností je vliv teploty na nabíjení a vybíjení akumulátorů. Za účelem zkoumání této vlastnosti byla provedena série experimentů. První z nich slouží k ověření informací o nabíjení a vybíjení akumulátorů v datasheetu výrobce akumulátorů. V dalších experimentech byl již zkoumán vliv teploty, v jaké se akumulátor vyskytuje v průběhu vybíjení a nabíjení, a také vliv velikosti nabíjecího proudu (provozní teploty). V rámci diplomové práce a experimentu byly porovnány vlastnosti čtyř různých akumulátorů a na základě výsledku by mělo být možné doporučit volbu akumulátorů pro využití v konkrétních zařízeních.

V rámci diplomové práce jsem nastudovala teorii týkající se vlastností lithiových akumulátorů. Shrnutí teorie obsahuje kapitola číslo jedna diplomové práce. Postupně je popsán historický vývoj lithiových akumulátorů, na něž navazuje popis principu jejich funkce. Vzhledem k zaměření diplomové práce jsou stěžejními podkapitolami kapitola zabývající se nabíjením a vybíjením akumulátorů a kapitola o vlivu teploty. Dalším úkolem v rámci diplomové práce bylo vytvoření plánu prováděných experimentů. Plánovaný experiment je popsán v druhé kapitole. K prováděným experimentům byla vytvořena bloková schémata a vývojové diagramy.

V navazující části diplomové práce byly provedeny krátkodobé experimenty jedna až tři a čtvrtý dlouhodobý experiment. Jedna z kapitol diplomové práce je věnována také popisu experimentálního pracoviště jeho přípravy. Získané výsledky měření jsou zpracovány a vyhodnoceny v kapitole číslo čtyři. Očekávaným výstupem diplomové práce je stanovení, který z akumulátorů použitých v experimentu má nejlepší vlastnosti v závislosti na teplotě. Výstupem práce by mohlo být i určité stanovení obecné závislosti akumulátorů a vytvoření určitého předpokladu, jaké vlastnosti by mohly mít akumulátory, které nebyly v experimentu použity. Tato úvaha je součástí závěru.

1 LITHIUM-IONTOVÉ BATERIE

Akumulátor, nebo také baterie, je zařízení uchovávající elektrický náboj. Takové zařízení je po jeho odevzdání schopné jej opět přijmout, pokud je připojeno ke zdroji. Lithium-ionové baterie jsou po olověných akumulátorech nejpopulárnější a nejvyužívanější typy akumulátorů vůbec díky své vysoké energetické hustotě, malému samovybíjení a nulovému paměťovému efektu. Jejich využití je široké a lze je najít například v běžných elektrických zařízeních v domácnosti nebo přenosných elektronických zařízeních. Stále více je však pro ně nacházeno uplatnění v elektrických vozidlech, armádě či při vesmírném výzkumu.

1.1 Vývoj lithium-iontových baterií

První olověný akumulátor byl vyvinut v roce 1859 francouzským fyzikem Gastonem Planté a je s menší modifikací používán kvůli své jednoduchosti, vlastnostem a nízké ceně dodnes. [1] Olověné akumulátory byly využívány v elektricky poháněných vozidlech, ale z důvodu nízké gravimetrické hustoty energie olověných článků ~ 40 Wh/kg a volumetrické hustoty energie ~ 70 Wh/l jejich dojezdová vzdálenost byla velmi malá. [2] Následně začaly vznikat nové typy baterií s vyšší hustotou energie, jako například nikl-kadmiové akumulátory s gravimetrickou hustotou energie ~ 50 Wh/kg a volumetrickou hustotou energie 100 Wh/l a Nikl-metal hydridové akumulátory (Ni-MH) s gravimetrickou hustotou energie ~ 100 Wh/kg a volumetrickou hustotou energie 240 Wh/l. Oba typy akumulátorů sice mají vyšší hustotu energie, ale z důvodu výrazně většího paměťového efektu, vyšší míry samovybíjení a použití kadmia, jehož obsah nesmí přesáhnout 0,002 % celkové hmotnosti od 31.12.2018 dle směrnice 2006/66/EC, je jejich použití dnes výrazně omezené. [1]

První nabíjitelná lithiová baterie byla vyvinuta v 80. letech 20. století britským chemikem Michaellem Stanleyem Whittinghamem na půdě Binghamton University. [3] Využívala elektrody vyrobené z kovového lithia a TiS_2 , což bylo nevýhodné z důvodu náročné syntetizace, toxicity, nepříjemného pachu při vystavení účinkům vzduchu a ceny, která v 80. letech 20. století dosahovala více než \$1000 za kilogram TiS_2 . [4] Baterie s kovovým lithiem byly označeny za nebezpečné, jelikož i během běžných atmosférických podmínek nastává samovolná reakce s vodou a kyslíkem. Výzkum se tedy zaměřil na vývoj akumulátorů, ve kterých jsou použity pouze sloučeniny lithia, které jsou schopny přijímání a odevzdávání lithných iontů. [5]

Použitých sloučenin bylo mnoho a účinnost výsledných baterií se lišila. V roce 1973 Adam Heller navrhnul akumulátor obsahující lithium thionyl chlorid, který se stále používá například v obranných systémech a lékařství kvůli dlouhé životnosti, výdrži v extrémních teplotách a vysoké energetické hustotě. [6] V roce 1979 byla představena opakovaně nabíjitelná baterie s negativní elektrodou z kovového lithia a pozitivní elektrodou z LiCoO_2 . Tato látka je stabilním donorem lithných iontů a dobře se s ní manipuluje. [7] Na základě tohoto výsledku byly prozkoumány další sloučeniny a podobné vlastnosti byly nalezeny i například u Li_2MnO_3 , LiFeO_2 , LiFe_5O_4 , LiMn_2O_4

či LiFe_5O_8 . [8] V roce 1980 Rachid Yazimi ukázal reverzibilní elektrochemický separátor lithia v grafitu, který se později stal jedním z nejpoužívanějších materiálů elektrod v komerčních lithium-iontových bateriích. [9] V roce 1983 bylo prokázáno, že je LiMn_2O_4 vhodným materiálem pro pozitivní elektrodu a kvůli své nízké ceně, konduktivitě a stabilitě je stále používán v některých komerčních bateriích. [10] V roce 1985 Akira Yoshino sestavil akumulátor, jež využíval materiál, do kterého mohly být lithiové ionty vloženy, jako jednu elektrodu a LiCoO_2 jako materiál druhé elektrody. Tato baterie značila začátek vývoje dnešních lithium-iontových akumulátorů a díky výhodám, které poskytovala, ji výrobci elektroniky začali hojně používat. [11] V roce 1989 bylo dokázáno, že pozitivní elektrody obsahující polyaniony produkují větší napětí než oxidy. [12]

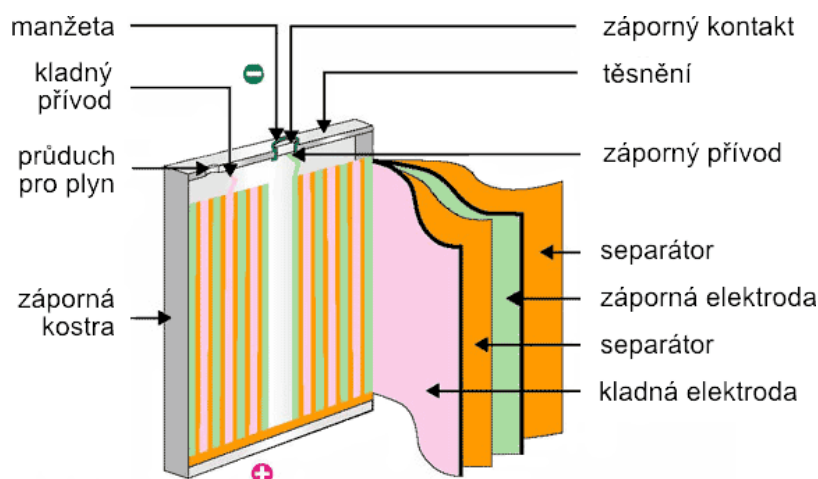
V roce 1991 přichází na trh první komerční lithium-iontová baterie, a to z laboratoří společností Sony a Asahi Kasei. [13] V dalších letech docházelo především k implementaci nových materiálů, jako například LiFePO_4 nebo oxidů niklu a manganu, které jsou výhodné kvůli bezpečnosti a hustotě energie. [14] Ke zlepšení výkonu zvýšením materiálové vodivosti akumulátorů došlo například přidáním hliníku, niobu či zirkonu a také použitím částic LiFePO_4 menších než 100 nm v průměru, což mělo za následek zvýšení kapacity. [15] [16] Další výrazné zlepšení nastalo v roce 2014, kdy použitím křemíkové anody došlo ke 20% nárůstu hustoty energie na 650 Wh/L. [17] V roce 2016 byla globální produkce energie lithium-iontovými bateriemi 28 GWh a více než polovina pocházela z Číny. [18] V současné době dosahují nejlepší lithium-iontové baterie gravimetrické hustoty energie ~ 260 Wh/kg a přes 700 Wh/l a cena se u velkých odběratelů pohybuje kolem 200 \$/kWh. Největšími producenty jsou Čína, Korea a Japonsko, ale očekává se, že kvůli novým projektům se do popředí dostane také USA nebo EU. [19] [20]

V roce 2000 byl trh s lithium-iontovými bateriemi rozdělen na 3 části, kde až 66 % tvořily baterie do notebooků, 17 % do mobilních telefonů a 17 % do přenosných zařízení, jako jsou fotoaparáty. Celkově se vyrobilo cca 2 GWh baterií a hodnota trhu byla necelé 3 miliardy USD, což tvořilo 12 % celkového objemu trhu s bateriemi. V následujících letech došlo k nárůstu i změně rozdělení trhu nástupem nových technologií. V roce 2015 například 31 % produkce bylo určeno pro automobilový průmysl, 14 % pro notebooky a 9 % pro tablety. Velikost trhu byla v roce 2015 přibližně 16,7 miliardy USD. Podle odhadů by v roce 2025 měla být celková hodnota vyrobených akumulátorů přibližně 215 GWh a téměř polovina kapacity je odhadována pro použití v elektromobilním průmyslu. [19] Odhaduje se, že v roce 2020 bude prodáno přes 24 miliard kusů lithium-iontových akumulátorů. [21] S nárůstem výroby roste vytěžené množství surovin. Zatímco v roce 2015 bylo vytěženo 173 tisíc tun přepočteno na ekvivalent uhličitánu lithného a 31,8 % tohoto množství bylo použito pro výrobu lithium-iontových baterií, v roce 2021 těžba podle odhadů naroste až na 283 tisíc tun a 50 % z celkového množství by mělo být spotřebováno na výrobu baterií. [22]

1.2 Princip a vlastnosti lithium-iontových baterií

Akumulátor se skládá z kladné a záporné elektrody, separátoru, kladného a záporného pólu, bezpečnostního ventilu a víčka. U tohoto typu baterie se jako elektrody nejčastěji používají interkalační sloučeniny, které nejsou tak reaktivní jako kovové

lithium, jež velmi silně reaguje se vzduchem, hoří a nedá se uhasit vodou. Čisté lithium se dnes využívá pouze v některých primárních člancích, jelikož se používají hlavně ionty lithia (Li^+) interkalující do různých materiálů. Na Obr 1.1 je znázorněné složení Li-ion akumulátoru. Mezi elektrody je vložen separátor zabraňující dotyku elektrod, který zároveň umožňuje pohyb iontů mezi elektrodami. Je většinou tvořen tkaným nylonem a je napuštěn tekutým elektrolytem obsahujícím lithiové ionty, jejichž pohybem mezi elektrodami se vytváří elektrický proud. Plášť mají tyto baterie kovový s tlakovou pojistkou pro případ přebíjení a úniku plynů. Jsou relativně odolné a bezpečné. [23]



Obr. 1.1 Struktura Li-ion akumulátoru. [23]

Tab. 1.1 Vlastnosti Li-ion akumulátoru [24]

Charakteristika	Vlastnosti	Jednotky
Specifická energie	100–158	Wh/kg
Potenciál článku	2,5–4,5	V
Počet cyklů při 80 %	500	-
Počet cyklů při 20-40 %	1000	-
Hustota energie	20000	Wh/l
Životnost	5	Let
Samovybíjení	2-10	%/měsíc
Teplotní rozsah	-45–60	°C
Hustota výkonu	2000–3000	W/l

Výhodami tohoto druhu baterií jsou takřka nulový paměťový efekt, vysoká specifická energie a napětí, nízká míra samovybíjení, velký teplotní rozsah funkčnosti baterie, dlouhodobá skladovatelnost, bezúdržbovost článků a poměrně dlouhá životnost. Naopak nevýhodami jsou vyšší pořizovací cena, snížení kapacity baterie při procesu přebíjení, degradace elektrodových materiálů při extrémních teplotách a potřeba ochranných obvodů, jakožto ochrany před úplným vybitím akumulátoru. [24]

1.2.1 Elektrody

Elektrody jsou pozitivní a negativní a jejich složení se kvůli rozdílným funkcím liší. Anoda obecně je pozitivní elektroda, na které dochází k redoxním reakcím – uvolňují se z ní elektrony. Katoda obecně je negativní elektroda, která elektrony přijímá. U nabíjitelných baterií se elektroda, odkud se elektrony uvolňují během vybíjení, stane elektrodou, do které elektrony míří během nabíjení. Tedy během nabíjení a vybíjení si pozitivní a negativní elektrody vymění funkce. [25]

Elektrody se vyrábí z materiálu, který je nejvhodnější pro následné využití baterie. Jedním z nejstarších a všeobecně nepoužívanějších katodových materiálů pro komerční produkci je LiCoO_2 , který začala používat společnost Sony v roce 1991. [13] Jeho výhodou je vysoký elektrický výkon, stabilní kapacita a o trochu lepší teplotní stabilita v porovnání s materiály obsahujícími například nikl. Naopak má ale menší kapacitu a výkon než katody se složením založeným na LiNiCoAlO_2 . Atomy kobaltu jsou u tohoto materiálu obsaženy v kyslíkatých mezirovinách a atomy lithia v prostoru mezivrstvami kyslíku, což způsobuje snadné uvolňování lithných iontů. Dále při opakované interkalaci a deinterkalaci dochází k hroucení struktury, čímž klesne kapacita. Dalším problémem je teplotní stabilita, jelikož při vyšších teplotách dochází k uvolňování kyslíku ze struktury. V kombinaci s organickými rozpouštědly v elektrolytu může smíšení vést až k explozi článku. Hodnota napětí by neměla překročit 4,2 V s teoretickou kapacitou 130 mAhg^{-1} . Během prvního cyklu nabíjení se ionty Li^+ uvolňují z katody a vnikají do anody. Při sestavování článku se nechává určitý přebytek katody kvůli menší celkové energetické hustotě článku, jelikož se část lithia spotřebuje na uhlíkové anodě a také napomáhá degradaci LiCoO_2 i rozpouštění Co^{4+} . Pro zlepšení strukturální stability materiálu a zabránění přímému kontaktu materiálu s roztokem elektrolytu se aktivní hmota opatřuje povlakem z MgO , SnO_2 , Al_2O_3 nebo ZrO_2 . Pro svou vysokou měrnou energii LiCoO_2 nacházel využití v telefonech, digitálních fotoaparátech a noteboocích. Dnes se ale přechází na jiné materiály a technologie kvůli ceně a toxicitě kobaltu. [26] [27]

V roce 1996 se začaly katody vyrábět z materiálů LMO a LFP. LMO je zkratka pro materiál LiMn_2O_4 , který se nachází nejčastěji v bateriích hybridních elektrických vozidel, zdravotnických zařízení, elektrického nářadí, mobilních telefonů a laptopů společnostmi LG Chem, Samsung a Nissan. [28] Je tvořen trojrozměrnou spinelovou vnitřní strukturou zlepšující přesun iontů mezi elektrodami, kde je zatížitelnost a vnitřní odpor menší. Jejich výhodou je cena, nízká toxicita, dobrá teplotní stabilita a jednoduchá výroba. Nevýhodou je vysoká teplota nutná při rozpouštění hořčíku a kratší životnost. Tento typ baterií může být vybíjen vyšším proudem, což ale vede k zahřívání i nad 80°C . Kapacitu má o třetinu menší než LiCoO_2 , ale produkuje o 50 % více energie než baterie založené na niklu. Pro zlepšení vlastností se používají povlaky z materiálů $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , uhličitany a polymery. [26] [27]

LFP je zkratka pro LiFePO_4 , které se nachází v anodách vozidel Segway, leteckých zařízeních či automobilních hybridních systémech společností Valence Technology, Electrovaya nebo Mitsubishi. [30] Výhodou tohoto materiálu je jeho vysoká bezpečnost, nízká cena a dlouhodobá stabilita, ale pro překonání problémů s malou vodivostí je nutné použití uhlíku jako vodivého prvku. Má nižší hustotu

uložené energie a nižší jmenovité napětí – 3,2 V. Většina lithiových článků má jmenovité napětí 3,6 nebo 3,7 V. [31] [32]

V roce 1999 se do elektrických vozidel začal používat společností Panasonic NCA – tedy LiNiCoAlO_2 výhodný kvůli vysokým vybíjecím proudům, vysoké hustotě uložené energie a dlouhé životnosti. Nevýhodná je jeho cena a nižší bezpečnost. [31] Dalším materiálem je NMC – tedy $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ nejvíce využívaný společnostmi Nissan Motor, LG Chem, Microvast Inc v elektrických vozidlech a akumulátorech energie kvůli dobrým hodnotám a hustotě specifické energie. Záporná elektroda je tvořena grafitem, případně s přidávkou křemíku. Poměrem mezi prvky Ni, Mn a Co je možno měnit vlastnosti článku např. pro optimalizaci na vysoké nabíjecí proudy či vysokou hustotu uložené energie. [30] [32] LiNO_2 je do budoucna velmi vhodným materiálem díky své ceně a větší reverzibilní kapacitě ($> 180 \text{ mAh/g}$), ale zatím se příliš nepoužívá. Články na bázi niklu jsou schopny poskytnout až o 30 % více energie než například kobalt. Problémem je komplikovanější příprava – hlavně oxidace z Ni^{2+} na Ni^{3+} , nižší napěťová hodnota a vyšší termické reakce, které by mohly způsobit problémy s chlazením hlavně u aplikací s vyšším výkonem. Pro zlepšení strukturální stability se používají povlaky TiO_2 , MgO , $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ a ZrO_2 . [27] [33]

Aktivní materiál záporné elektrody v LTO článcích je $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Je výhodný z důvodu vysoké bezpečnosti, bezproblémové funkčnosti i při nízkých teplotách, vysokého počtu cyklů a možnosti nabíjecích a vybíjecích proudů. Naopak jejich jmenovité napětí je nízké – 2,4 V, zatímco většina lithiových článků jej má 3,6 nebo 3,7 V, nízká hustota uložené energie a vysoká cena.

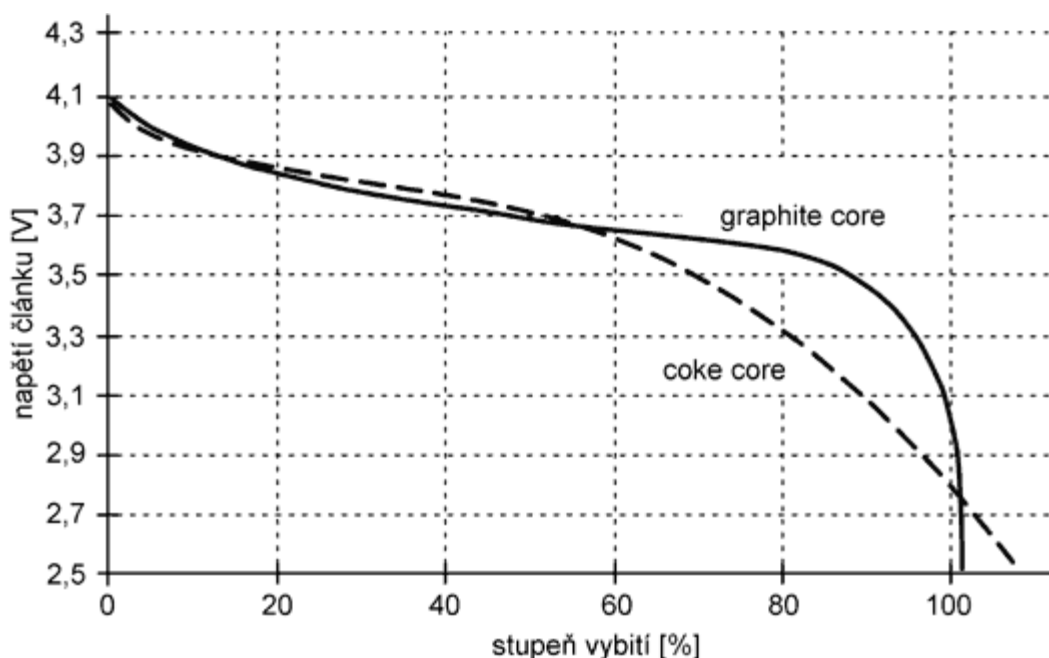
Tab. 1.2 Srovnání technologií lithiových akumulátorů. [34]

Technologie	Elektrody	Napětí [V]	Kapacita [Wh/kg]	Vybíjení [C – násobek kapacity]	Počet cyklů
LCO	LiCoO_2	3 – 4,2	150–200	1	500–1000
LMO	LiMn_2O_4	3 – 4,2	100–150	10	300–700
LFP	LiNiMnCoO_2	2,5 – 4,2	150–220	2	1000–2000
NCA	LiFePO_4	2,5 – 3,65	90–120	25	1000–2000
NMC	LiNiCoAlO_2	3 – 4,2	200–260	1	500
LTO	LMO, NMC (katoda), $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	1,8 – 2,85	70 – 80	10	3000–7000

První typ anodových materiálů funguje na principu vsunutí lithných iontů do meziprostorových děr daného materiálu. Struktura se nezmění a kovalentní vazby nejsou zpřetrhány, tudíž vsunutí iontů je poměrně snadné. Takové anody jsou většinou vyrobeny z grafitu – hexagonálně uspořádaných atomů uhlíku, které jsou od sebe

vzdáleny 0,142 nm a tvoří jednu velkou rovinnou molekulu, ve které jsou atomy k sobě vázány silnými kovalentními vazbami. V případě ideálního uspořádání připadá jeden atom lithia na šest atomů uhlíku. Jejich použití je velmi výhodné z důvodu nízkého napětí, které je klíčové. V opačném případě by větší kapacita akumulátoru byla zbytečná kvůli elektrické hustotě. Dalšími výhodami jsou elektrická vodivost, hojnost v přírodě a schopnost využití lithných iontů k uchování elektrického náboje pouze s mírným nárůstem objemu. [31] [32] [33] Dalším materiálem pro výrobu anod je tvrdý uhlík, který má velkou kapacitu, a používá se hlavně pro domácí spotřebiče. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, tzv. LTO, je často používán v automobilovém průmyslu kvůli nabíjecímu času a odolnosti, jelikož jeho pracovní teplota je -30 až 55 °C. [35]

Baterie z grafitu a amorfního uhlíku se liší tvarem vybíjecí křivky, napětím, při kterém je nutno ukončit vybíjení, a nabíjecím napětím. V případě dostání vybíjení pod minimální hladinu napětí může dojít k narušení struktur aktivních materiálů s následkem snížení výkonu a případně poškození článku. Z tohoto důvodu bývá zalit mikročip se senzory, který v případě přebíjení článku zabraňuje přehřátí a roztržení. [27]



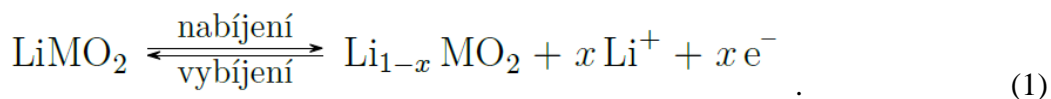
Obr. 1.2 Vybíjecí charakteristiky Li-ion článku s anodou z čistého uhlíku a grafitu. [36]

Druhou skupinou jsou slitiny s lithiem, kompozitní oxidy, nano-oxidy, fluoridy, fosfidy a nitridy. U slitin bývá problém rozmělnění, které je spojeno s velkou změnou objemu při cyklování a následné zmenšení kontaktu mezi aktivním materiálem a kolektorem, což má za následek rapidní zhoršování cyklických vlastností. U nano-materiálů je tento problém řešen nanosenou pomocnou vrstvou. Používají se převážně polyanilinové matice z důvodu zamezení popraskání aktivního materiálu anody, což má za následek zlepšení vlastností při cyklování. [27] Nejnovějším běžným materiálem ve výrobě a třetím typem anodového materiálu je křemík, případně směs křemíku a grafitu. Používá se v mobilních telefonech kvůli vyšší kapacitě a velikosti. Nevýhodou je, že při použití nevhodné křemíkové nanostruktury k výrobě anody může dojít k reakci, která má za následek nárůst objemu, a tím snížení kapacity a zhoršení stability anody. [37]

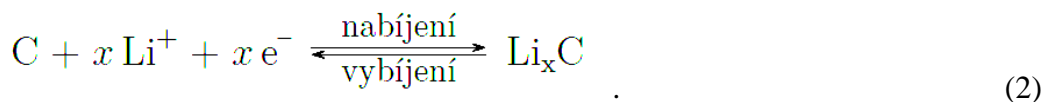
1.2.2 Chemické reakce v článku

Elektrochemické procesy v článku lze rozdělit na oxidaci na kladné elektrodě a redukci na záporné elektrodě.

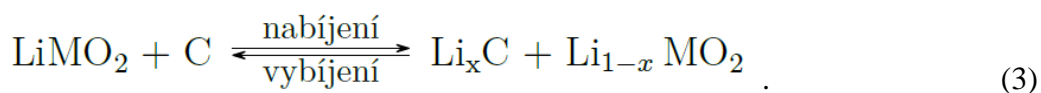
Děje na kladné elektrodě:



Děje na záporné elektrodě:

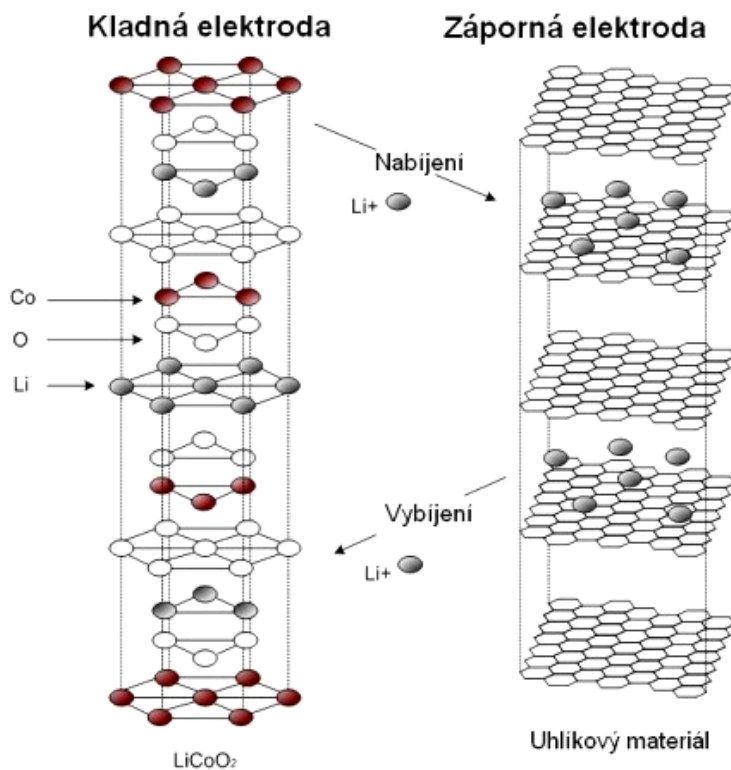


Souhrn:



Písmeno M označuje kov použitý v aktivní vrstvě kladné elektrody, který částečně definuje vlastnosti článku. Nejčastěji jsou používány nikl, mangan, kobalt, železo a jejich kombinace. Z uvedených rovnic vyplývá, že elektrolyt plní funkci pouze iontového nosiče a nemá žádný vliv na probíhající reakce mezi elektrodami. Z tohoto důvodu tedy Li-ion baterie potřebují jen malé množství elektrolytu. [27]

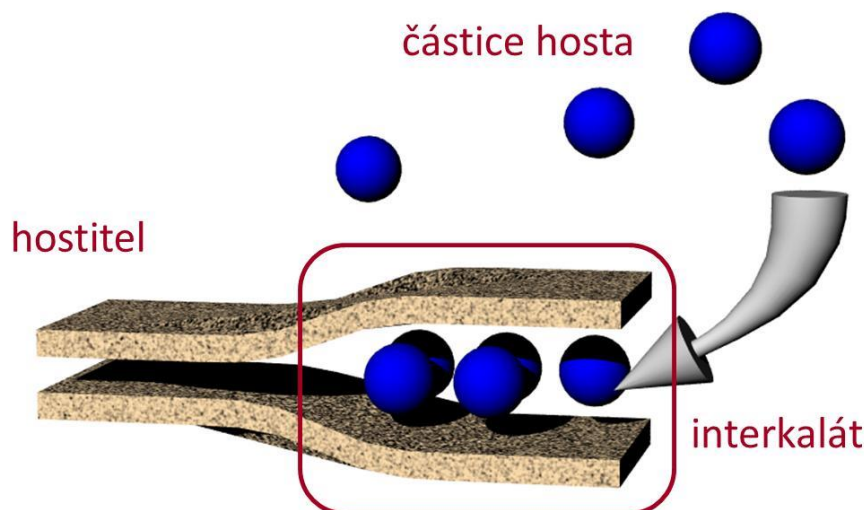
Na Obr. 1.3 je zobrazen princip funkce lithiového akumulátoru.



Obr. 1.3 Princip funkce lithiového akumulátoru. [23].

1.2.3 Interkalační proces

Interkalační sloučeniny jsou látky, které do své mřížky mohou přijmout cizí atom nebo molekulu. I když se pak v mřížce hostitele vyskytuje jiná částice, je tato mřížka stejná jako původní bez této částice. Patří mezi ně hlavně materiály LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 a LiFePO_4 . Zjednodušený model interkalace je znázorněn na Obr. 1.4.



Obr. 1.4 Zjednodušený model interkalačního procesu. [38].

Aktivní materiály v Li-ion článcích pracují v reverzibilním režimu, což znamená, že ionty lithia jsou vkládány či odebrány do hostitele bez jeho významných změn. Ionty Li^+ přecházejí při vybíjení ze záporné elektrody na kladnou a při nabíjení naopak. Dvojice elektrodových materiálů v Li-ion článku nemění svou makroskopickou a mikroskopickou stavbu. Vlastnosti elektrolytu se také nemění, jelikož při elektrochemických reakcích zaplňují hostující elektrony elektrodu hostitele v případě nabíjení a přesunují se do opačné elektrody v případě vybíjení. To značí dlouhou životnost. Kladná elektroda bývá vyrobena z oxidu kovu, který má tunelovou nebo vrstevnatou strukturu. Hostitelem bývá většinou oxid kovu či oxid kovu, do kterého se včleňují ionty lithia a vytvářejí společně sendvičové struktury. [27]

1.2.4 Elektrolyt

Hlavní funkcí elektrolytu je zprostředkovat přenos lithných iontů mezi elektrodami. Elektrolyt tedy musí být iontově vodivý a chemicky inertní s ohledem na ostatní součásti baterie. Existuje několik druhů elektrolytů, které se liší dle vlastností a podoby materiálu – tekutý, keramický, gelový či typ tuhý polymer. Komerčně jsou nejpoužívanější tekuté elektrolyty kvůli své vysoké iontové vodivosti. Obsahují lithnou sůl rozpuštěnou v organickém rozpouštědle. To by mělo mít vysokou dielektrickou konstantu, nízkou viskozitu a teplotu rozpouštění. Zatím nebyla objevena látka, která by všechna tato kritéria splňovala, a proto se používají směsi. Velmi často se mísí v poměru 1:1 ethylen-karbonát (EC) a diethyl-karbonát (DEC). EC při redukci na anodě vytvoří film, který pasivuje elektrodu z grafitu. Má vysokou dielektrickou konstantu, ale také velkou viskozitu a vysokou teplotu rozpouštění. Z tohoto důvodu se používá ve směsi s DEC. [39] [40] [41] Organická rozpouštědla se mohou poměrně lehce rozkládat

při nabíjení na negativní elektrodě a vytvářejí na ní vrstvu, která i přes izolační vlastnosti má iontovou vodivost a zamezuje dalšímu rozkladu elektrolytu při dalším nabíjení. [42]

První lithnou solí v komerční baterii byla LiPF_6 , která má sice špatnou teplotní stabilitu a je citlivá na vlhko, ale slouží jako ochrana proti korozi katody, plní mnohostranné požadavky při různých kompromisech a omezeních a má vysokou iontovou vodivost. Dalšími solemi jsou například LiBF_4 , která je teplotně stabilní, ale má nižší vodivost, nebo LiClO_4 , která sice má velmi dobrou vodivost, je méně hyroskopická, je také stabilní při různé vlhkosti okolí a dobře se rozpouští, ale má velmi silné oxidační vlastnosti, takže reaguje s většinou organických látek. Dnes se často používají buď odvozené sloučeniny od LiPF_6 , u kterých je snaha zachovat vlastnosti a zlepšit stabilitu, soli založené na imidech, které zlepšují bezpečnost a stabilitu, ale jejich pasivace není dostatečná, a soli na boritanové bázi, jež jsou přívětivé k prostředí a dobře pasivují, ale mají nižší iontovou vodivost. [39] [40] [41] Běžná vodivost tekutého elektrolytu při pokojové teplotě 20 °C je přibližně 10 mS/cm, při 40 °C stoupne o 30–40 °C a lehce klesne při 0 °C. [43]

Gelové elektrolyty jsou označovány jako GPE a jelikož kombinují výhody tekutého a kapalného elektrolytu, jsou pro iontové baterie výhodné. Pro správnou fixaci elektrolytu jsou důležité polymerní matrice a jedná se zejména o PMMA – polymethylmetakrylát, PVDF – polyvinylidenfluorid a PEO – etylenoxid, se kterými mají takové elektrolyty vysokou iontovou vodivost. Jejich nevýhodou jsou velmi špatné mechanické vlastnosti, a to zejména změkčení polymeru po zavedení tekutého elektrolytu do polymerní matrice. Tento problém lze vyřešit použitím polyetylenů či netkané textilie, ale poklesne při tom iontová vodivost gelového elektrolytu.

Novějším typem je pevný elektrolyt, u kterého jsou využívány hlavně lithnokovové oxidy, které umožňují rychlejší pohyb lithným iontům skrz pevný materiál kvůli struktuře lithia. Hlavní výhodou je snížení rizika vytečení, což bývá značným problémem u kapalného elektrolytu. [44] Pevné elektrolyty je možno rozdělit na skleněné a keramické. Keramické jsou sloučeniny s krystalovou strukturou většinou mající iontové transportní kanály. Patří mezi ně perovskit (CaTiO_3) a rychlé vodiče iontů LISICON jako například materiály na bázi zirkonu nebo jodidy. Skleněné mají amorfni atomovou strukturu podobnou keramické, ale mají vyšší konduktivitu na hranicích zrn. [45] [46]

1.2.5 Nabíjení a vybíjení

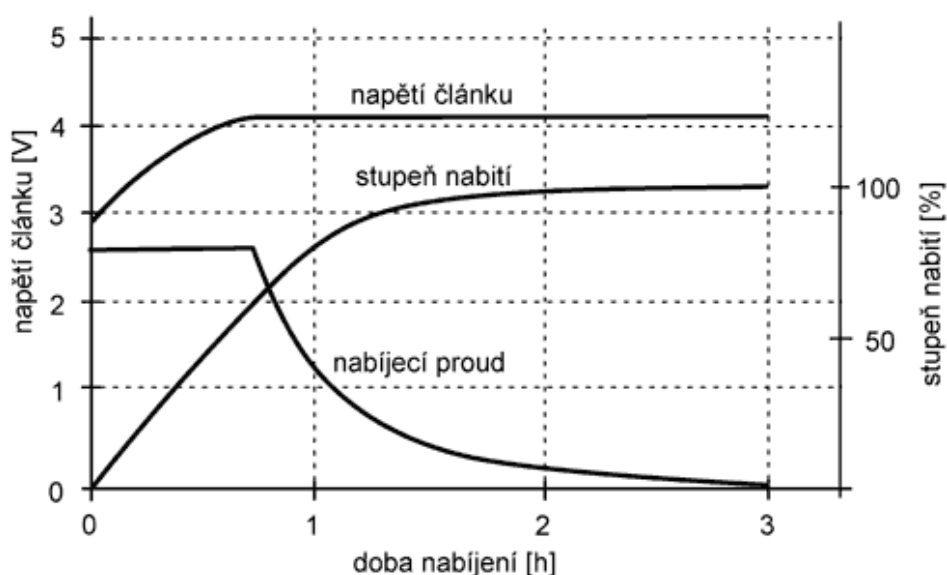
Lithiové baterie jsou nabíjeny standardně z externího zdroje napětí s omezením proudu. Nabíjecí napětí u tohoto typu akumulátoru musí být dodrženo, jelikož v opačném případě i malé překročení o 30–50 mV zkracuje životnost článku a při vyšším překročení napětí dochází k uvolňování CO_2 a zvyšování tlaku akumulátoru. Při menším napětí není životnost ovlivněna, ale článek se nenabije na plnou kapacitu – například pokud je napětí nižší o 100 mV, není využito 10 % kapacity. Maximální nabíjecí napětí závisí na výrobci, ale většinou bývá 4,1 či 4,2 V a dodržení přesnosti by mělo být s odchylkou maximálně ± 1 %. Naopak maximální nabíjecí proud je potřeba omezit a výrobci jej uvádějí od 0,1 do 2násobku kapacity baterie. Jestliže je kapacita akumulátoru 1000 mAh a nabíjecí proud přibližně 0,5násobkem kapacity, bude mít maximální proud hodnotu 500 mA. U nové nebo velmi vybité baterie s napětím nižším

než 2,5 V je vhodné začít její nabíjení s nižším proudem, a to až do doby, než dosáhne minimálního napětí, a teprve následně pokračovat ve standardním nabíjení. Pokud by se začalo s nabíjením velkým proudem, mohla by se vážně poškodit. Dalším parametrem, který je sledován při nabíjení, je teplota baterie. Ta by neměla být vyšší vůči okolní teplotě více než o 5–10 °C. Pokud se baterie zahřívá, značí to zvýšení vnitřního odporu a k pravděpodobnému zhoršení kondice, protože nabíjení Li-ion baterií je proces s velkou účinností, při kterém by k zahřívání docházet nemělo. U některých typů akumulátorů je nutno pohlídat i příliš nízké teploty. [47] [48]

Proces nabíjení probíhá ve dvou fázích nazývaných souhrnně CC-CV (Constant Current, Constant Voltage). V první fázi nabíjení, CC, je článek nabíjen konstantním proudem až do dosažení maximálního napětí, kdy je akumulátor nabit na cca 70 % své kapacity. [48] Ve druhé fázi, CV, je baterie nabíjena konstantním napětím, než poklesne nabíjecí proud pod určitou mez udávanou výrobcem, tzv. cut-off current, která je obvykle 0,03 až 0,05 násobek původního nabíjecího proudu. Po dokončení nabíjení by měl proud klesnout na přibližně 1,5-2 % hodnoty kapacity baterie. Doba nabíjení není nutno hlídat, jelikož nedochází ke zbytečnému přebíjení a akumulátor tak může být v nabíječce dlouhou dobu. [47]

Nabíjení probíhá většinou stejnosměrným napětím s malým zvlněním. Může také probíhat pulsně, ale v tom případě je nutné zařídit, aby v žádném bodě pulsu nepřekročilo napětí baterie její maximální napětí. U takového typu nabíjení se sice jeho čas prodlouží, ale zapojení je jednodušší. U pulsního nabíjení s krátkým záporným pulsem je sice obvod složitější, ale je tak možné dosáhnout rychlejšího nabíjení a prodloužené životnosti. [48]

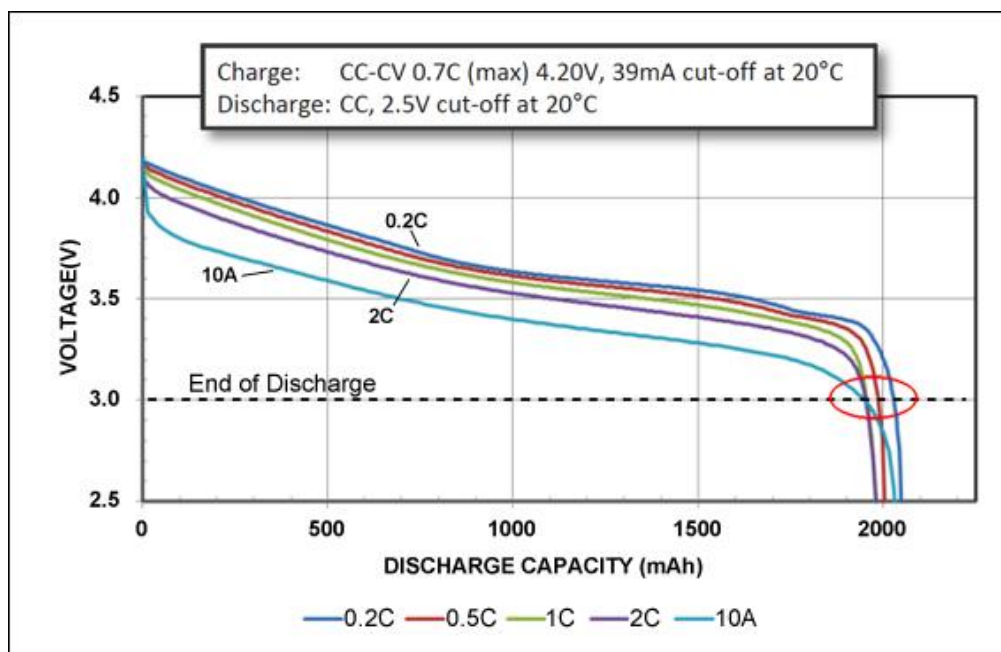
Na Obr. 1.5 je zobrazena nabíjecí charakteristika, tedy závislost nabíjecího proudu a napětí na čase. Tato charakteristika je typická pro nabíjení akumulátoru Li-ion a je z ní patrné, že se nabíjí rychle.



Obr. 1.5 Průběh napětí a proudu při nabíjení akumulátoru Li-ion. [47].

Pro správnou funkci a bezpečnost akumulátoru je nutné kontrolovat jeho parametry

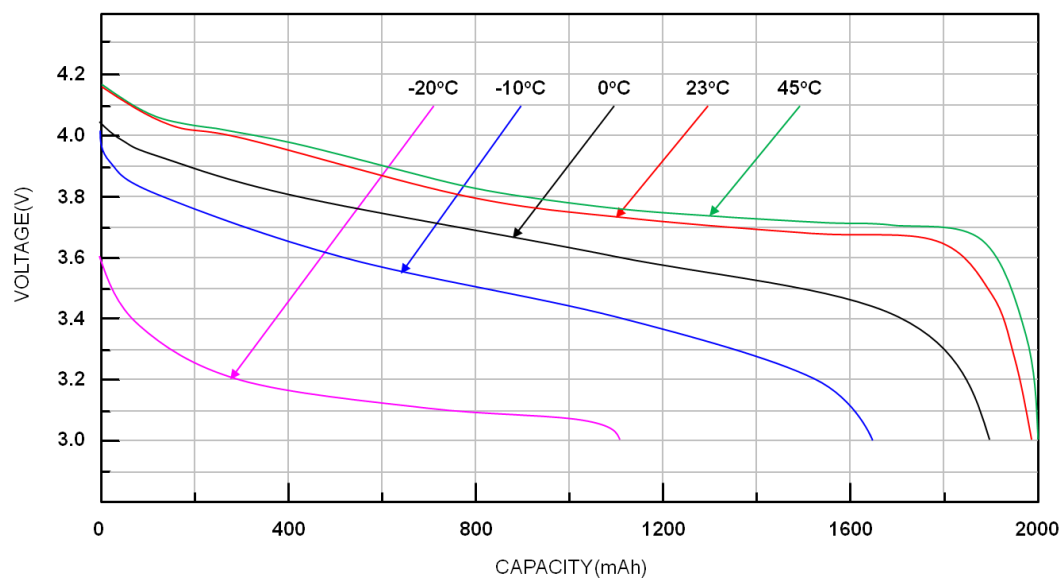
při vybíjení. Minimální napětí se liší podle výrobce a většinou se pohybuje v rozmezí 2,5–3 V. Pokud napětí klesne pod určitou mez, dochází ke snížení životnosti akumulátoru, popřípadě k jeho zničení, kdy jej není možno už nabít. Pokud je překročena hodnota odebíraného proudu, baterie se může přehřát a sníží se její životnost. Hodnota maximálního odebíraného proudu je většinou 1–3 C, ale u speciálních typů baterií bývá i vyšší. Při vyšším odběru se ale zmenší využitelná kapacita kvůli vnitřnímu odporu (viz Obr.1.2). Když je tedy kapacita akumulátoru 2500 mAh a maximální vybíjecí proud 1 C, je možné jej vybíjet maximálním proudem 2500 mAh.



Obr. 1.6 Vybíjecí charakteristiky v závislosti na proudu. [48]

1.2.6 Vliv teploty

Teplotní závislost se objevuje při nabíjení i vybíjení. Optimální teplota při vybíjení je 20 °C. Při nabíjení se baterie zahřívá, tudíž je optimální teplota při nabíjení o trochu nižší. Teplotní rozsah baterií je většinou -20–60 °C a při nabíjení 0–45 °C. Extrémní hodnoty mohou způsobit značné problémy s kapacitou a životností. Baterie v příliš nízkých teplotách dodávají nižší proud a jejich kapacita může klesnout až k 53 % původní kapacity. Naopak při vysokých teplotách se zkracuje jejich životnost. Výrobci vždy uvádějí rozsah teplot, při kterých baterie nejlépe pracují. [49]



Obr. 1.7 Graf vlivu teploty na průběh vybíjení. [50]

2 NÁVRH EXPERIMENTU

V následující kapitole bude popsán provedený experiment. Experiment má za cíl experimentálně otestovat vliv teploty na funkční parametry testovaných akumulátorů při různých teplotách. Samotný experiment bude probíhat ve školní laboratoři a laboratoři firmy Akuenergy a hodnoty budou měřeny automatizovaně na měřicí ústředně. Získaná data budou následně vyhodnocena. Experiment lze rozdělit do čtyř částí. Během něj budou testovány následující akumulátory Li aku typu 18650

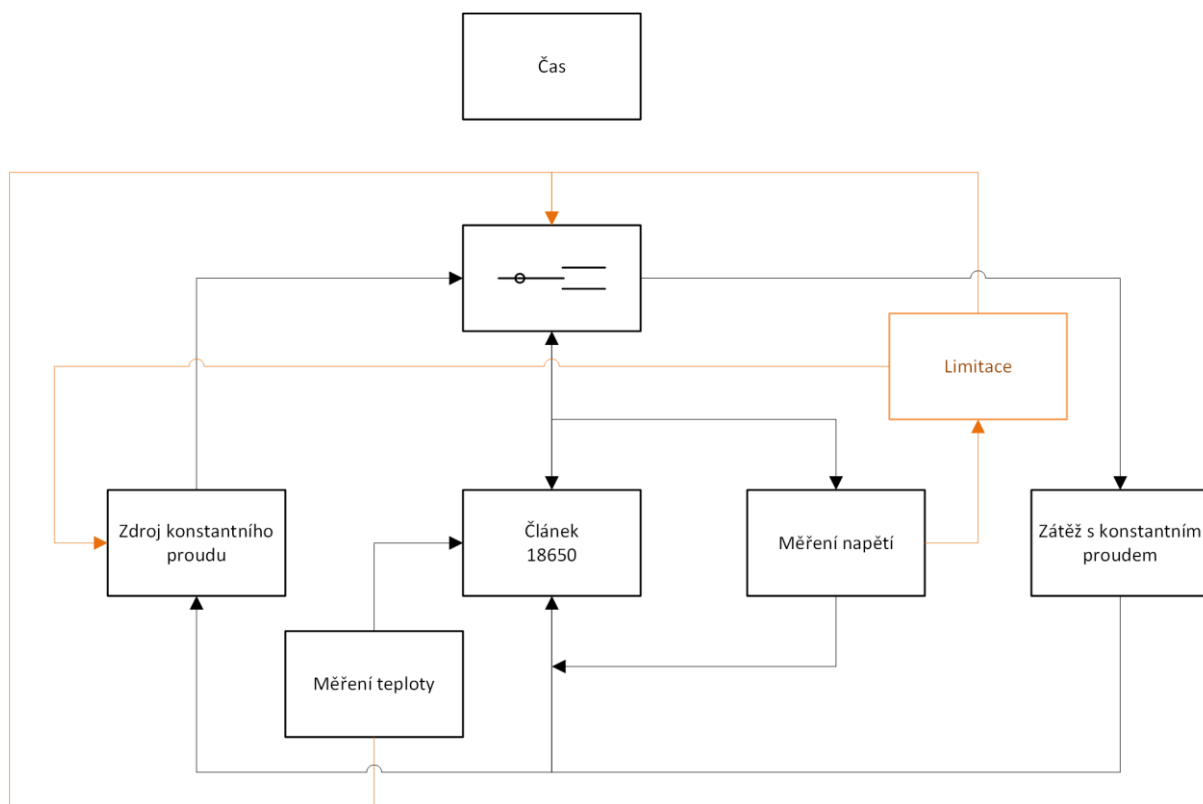
- Molicel (INR-18650A 2,5Ah),
- SAMSUNG (INR18650-25R, 2,5Ah),
- Sony (US18650VTC6, 3Ah),
- LG (INR18650HG2, 3 Ah).

2.1 Popis jednotlivých experimentů

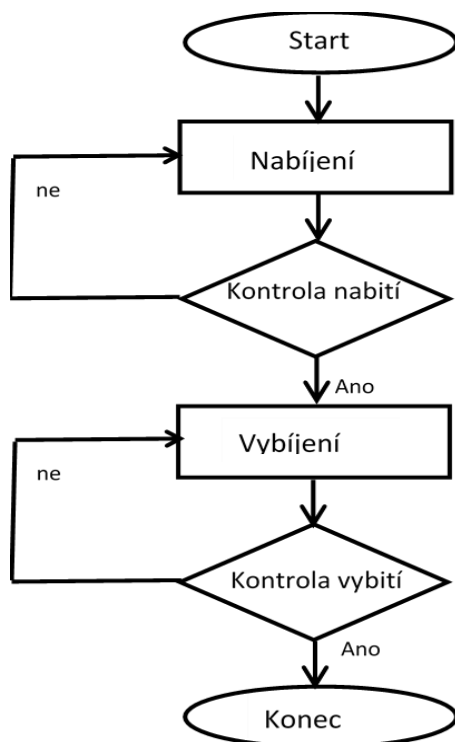
2.1.1 Ověření funkčních parametrů akumulátorů – porovnání s datasheetem

V experimentu byly použity tři články od každého výrobce, celkem tedy bylo použito 12 článků. Následuje shrnutí experimentu v několika bodech. Cílem experimentu je získání základních nabíjecích a vybíjecích charakteristik akumulátorů a jejich porovnání s hodnotami uvedenými v datasheetu. Postup měření je popsán také pomocí vývojového diagramu na Obr. 2.2. a blokové schéma měření je zobrazeno na Obr. 2.1. Blokové schéma obsahuje zdroj nabíjecího proudu, zátěž pro vybíjení akumulátoru, měření napětí a teploty, spínač pro přepojování mezi obvody pro nabíjení a vybíjení a samotný testovaný článek.

- a. Vybíjení konstantním proudem 1 C (2.5 A) do konečného napětí 2.0 V.
- b. Nabíjení konstantním proudem 1 C (2.5 A) s napěťovou limitací 4.2 V a konečným proudem 50 mA.
- c. Zakreslení a vyhodnocení nabíjecích a vybíjecích charakteristik (závislost napětí na odevzdaném/přijatém náboji), teploty článků, kapacity článků.
- d. Měření vnitřního odporu pomocí EIS, nebo na 1kHz.



Obr. 2.1 Blokové schéma k prvnímu experimentu.

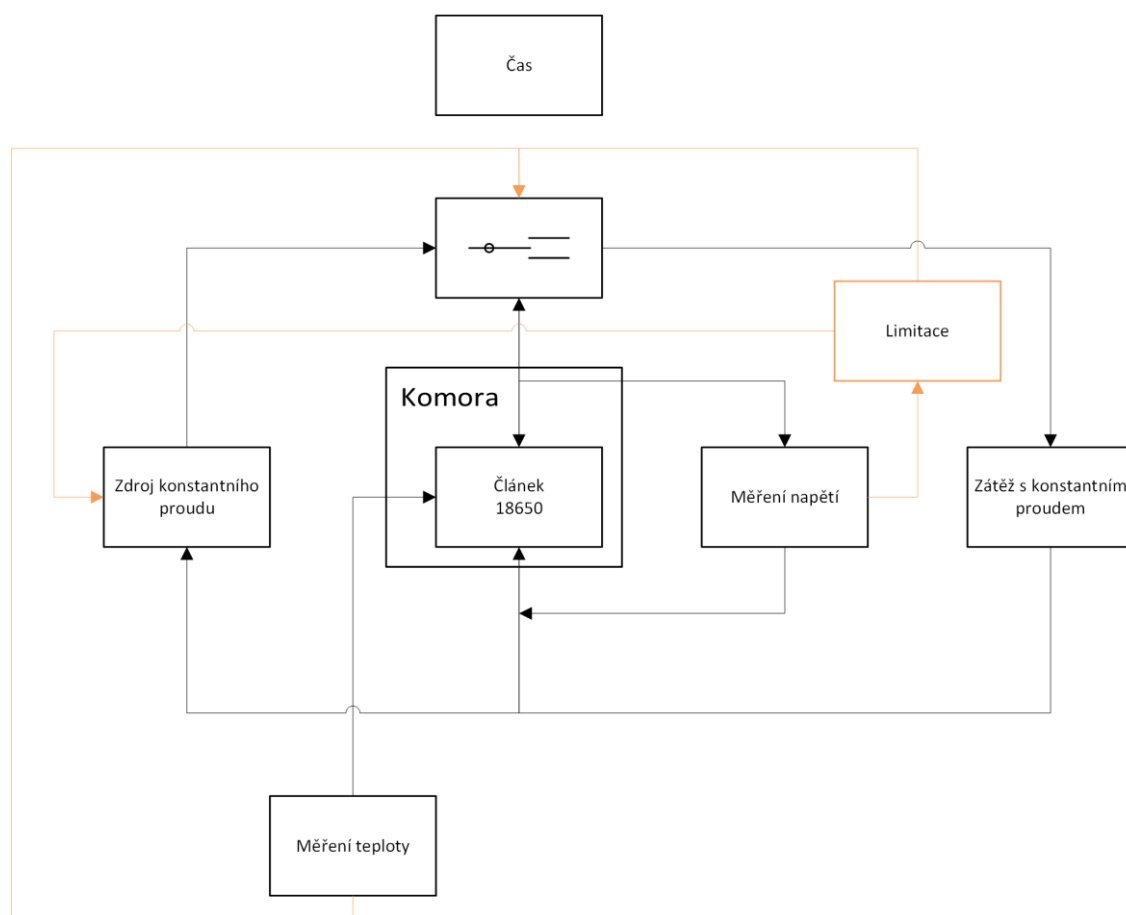


Obr. 2.2 Vývojový diagram k prvnímu experimentu.

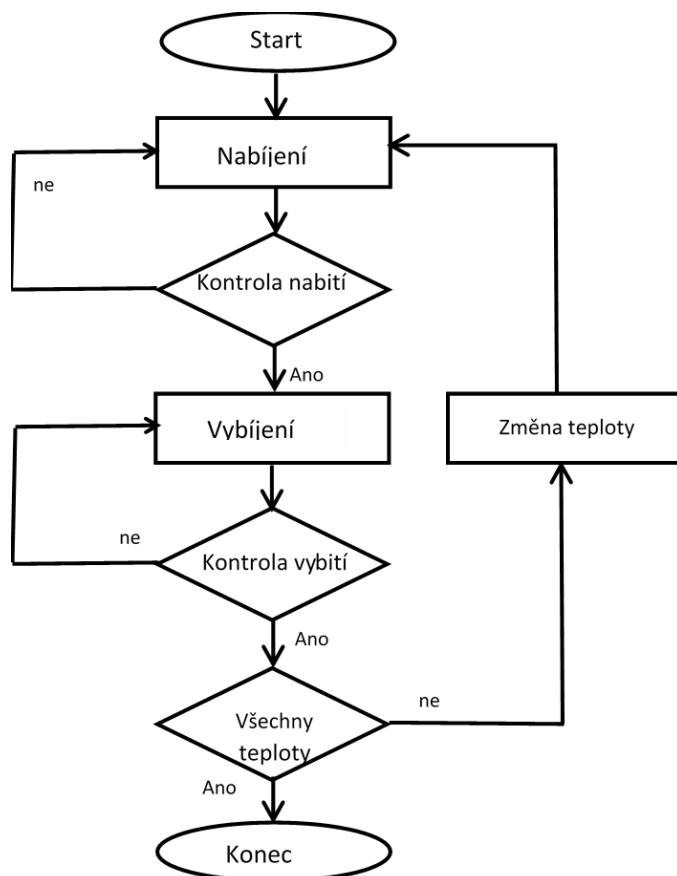
2.1.2 Ověření funkčních parametrů akumulátorů při různých teplotách

Další část experimentu bude pokračovat se stejnými články, které byly použity v prvním experimentu. Teplota pro jednotlivé části tohoto měření by měla být temperovaná a ustálená minimálně 2 hodiny. Cílem experimentu je ověřit vliv okolní teploty na nabíjecí a vybíjecí charakteristiky akumulátorů. Následuje shrnutí experimentu v několika bodech. Postup měření je popsán také pomocí vývojového diagramu na Obr. 2.4 a blokové schéma měření je zobrazeno na Obr. 2.3.

- Články budou umístěny v pídce s regulovatelnou teplotou.
- Teplota bude nastavována postupně na teploty: 25, 45, 60, 75 °C.
- Akumulátory budou vybíjeny konstantním proudem 1 C (2.5 A) do konečného napětí 2.0 V
- Akumulátory budou nabíjeny konstantním proudem 1 C (2.5 A) s napěťovou limitací 4.2 V a konečným proudem 50 mA
- Zakreslení a vyhodnocení nabíjecích a vybíjecích charakteristik dle 1 a) b) c) d)



Obr. 2.3 Blokové schéma k druhému experimentu.



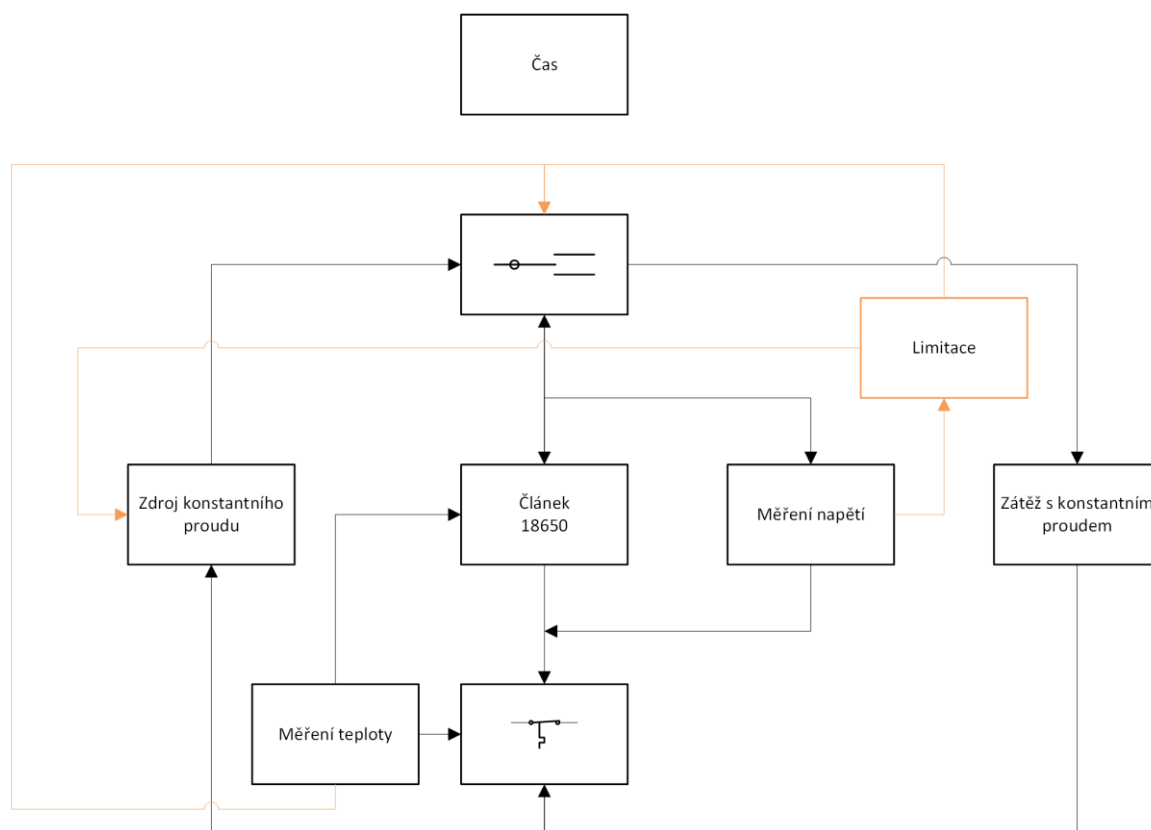
Obr. 2.4 Vývojový diagram k prvnímu experimentu.

2.1.3 Testování změny teploty článků (samoohřev) při vybíjení/nabíjení různými proudy

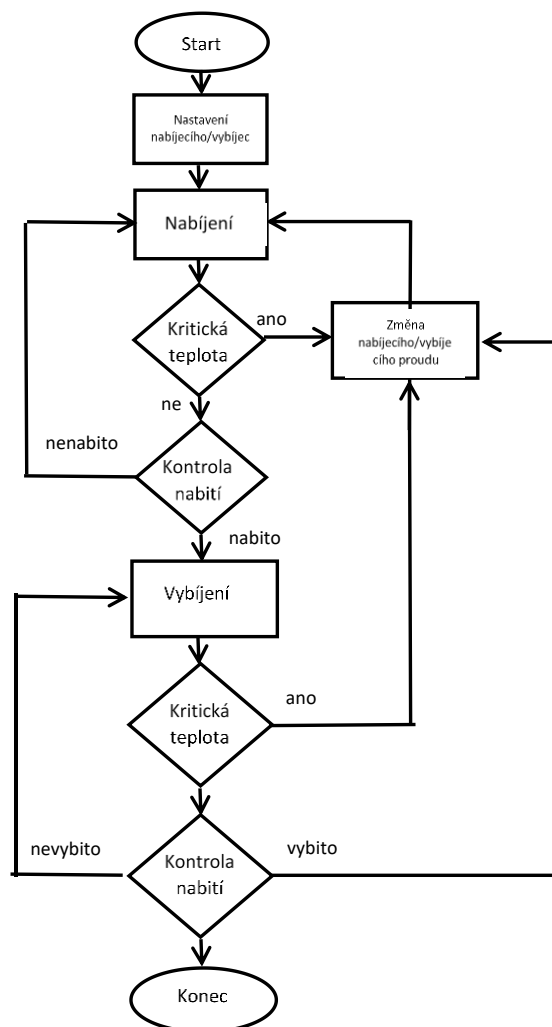
I třetí část experimentu bude pokračovat se stejnými články, které byly použity v prvním experimentu. Během tohoto experimentu budou akumulátory vybíjeny a nabíjeny různým nabíjecím proudem a bude sledován růst teploty článku. Cílem experimentu je experimentálně otestovat vliv velikosti nabíjecího a vybíjecího proudu na zahřívání článků a na nabíjecí a vybíjecí charakteristiky. Následuje shrnutí experimentu v několika bodech. Postup měření je popsán také pomocí vývojového diagramu na **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** a blokového schématu měření zobrazeného na **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** V blokovém schématu je k základním blokům použitým v předchozích experimentech (zdroj nabíjecího proudu, zátěž sloužící k vybíjení, měření napětí) přidán spínač, který rozpojí nabíjecí či vybíjecí obvod při dosažení mezní hodnoty (90 °C).

- Vybíjení konstantním proudem 0.5 C, 1 C, 2 C, 5 C, 10 C, 20 C do konečného napětí 2.0 V. Bezpečnostní pojistka: vypnout vybíjení při dosažení teploty 90 °C
- Nabíjení konstantním proudem 0.5 C, 1 C, 2 C, 5 C, 10 C, 20 C s napěťovou limitací 4.2 V a konečným proudem 50 mA. Bezpečnostní pojistka: vypnout nabíjení při dosažení teploty 90 °C
- Vyhodnocení nabíjecích a vybíjecích charakteristik (závislost napětí na

odevzdaném/přijatém náboji), teplot článků, kapacit v závislosti na proudu.



Obr. 2.5 Blokové schéma k třetímu a čtvrtému experimentu.



Obr. 2.6 Vývojový diagram k třetímu experimentu.

2.1.4 Dlouhodobé testy: ověření vlivu okolní teploty na životnost (pokles kapacity)

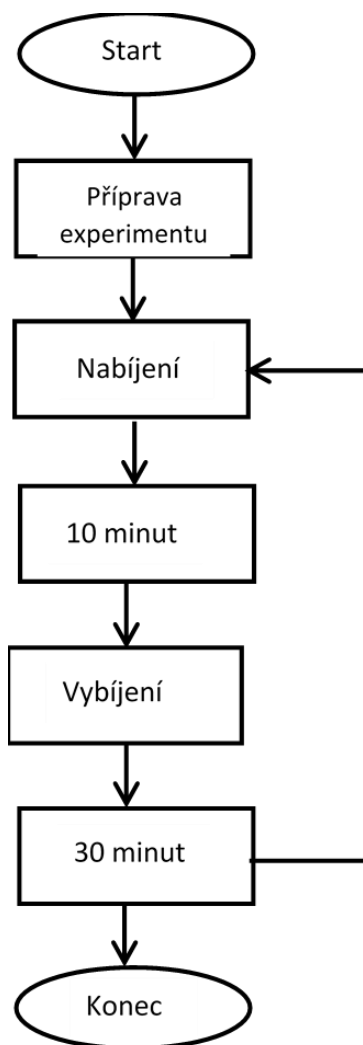
Cílem experimentu je experimentálně otestovat vliv okolní teploty na životnost baterií. Životnost baterií bude vyhodnocena dle poklesu kapacity baterií při opakovaném nabíjení a vybíjení. V poslední části experimentu budou použity jiné akumulátory než v předchozích částech. Předpokládáme použití osmi sad článků po třech člancích, celkem 24 článků. Tento experiment je časově nejnáročnější a bude probíhat průběžně. Následuje shrnutí experimentu v několika bodech. Postup měření je popsán také pomocí vývojového diagramu **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** na a blokové schéma měření je zobrazeno na **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**

- První čtyři sady článků budou umístěny volně ve vypnuté digestoři při pokojové teplotě. Stálá teplota okolí bude zajištěna puštěnou klimatizací na 23 °C a staženými žaluziemi.

b. Akumulátory budou opakovaně nabíjeny dle 1 a) b) c). Nabíjecí proud bude změněn na 1 C a vybíjecí proud na 5 C z důvodu zrychlení stárnutí a zkrácení doby cyklu). Bude použit cyklus se spuštěním vybíjení po 10 min po nabití a spuštěním nabíjení 30 min po vybití.

c. Během vyhodnocení experimentu bude sledován vývoj kapacity s rostoucím počtem

Nabíjecí proudy budou pravděpodobně stanoveny dle jmenovité kapacity akumulátorů. Parametry pro ukončení vybíjení/nabíjení jsou u výrobců různé, ale budou patrně sjednoceny v závislosti na prvním experimentu.



Obr. 2.7 Vývojový diagram ke čtvrtému experimentu.

3 EXPERIMENTÁLNÍ PRACOVISTĚ

V této kapitole bude stručně popsáno experimentální pracoviště, na kterém byly všechny experimentální testy prováděny, jeho vybavení a funkce. Velmi stručně bude popsána také obsluha pracoviště a příprava na samotné testy.

Na Ústavu elektrotechnologie VUT FEKT bylo postaveno a zprovozněno moderní pracoviště pro automatizované měření parametrů a procesů pro různé typy elektrochemických článků. Měřicí pracoviště se skládá z následujících částí:

- dvě měřicí ústředny Agilent 34980A (**Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**),
- čtyři zdroje Agilent N6700B,
- dva stolní počítače,
- dvě propojovací svorkovnice (**Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**),
- přepínač,
- měřicí kabeláž.

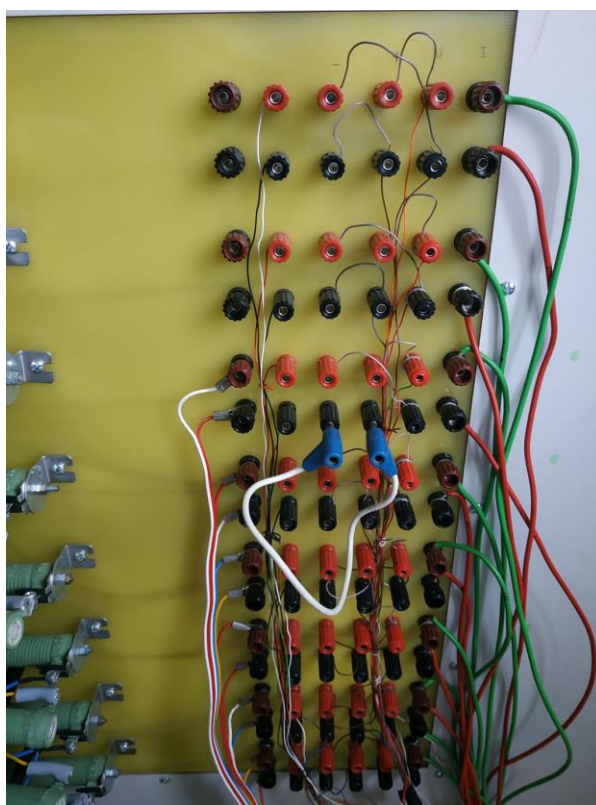
Celé měřicí pracoviště je možné po laboratoři přesouvat díky jeho umístění v na mobilním vozítku. Vzhled měřicího pracoviště je zobrazen na Obrázku Obr. 3.1. Pomocí měřicího automatizovaného pracoviště je možné měřit až 12 článků současně. Každá měřicí ústředna a počítač jsou schopné pracovat se šesti články (bateriemi). Ke komunikaci mezi jednotlivými zařízeními je využívána síť LAN. Celý proces měření je ovládán a nastavován pomocí programu Agilent VEE Pro. Základní uživatelská obrazovka pro ovládání měření v tomto programu je zobrazena na **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**

Z důvodu přesnosti bylo měření prováděno čtyřvodičově, jednotlivé články byly pro měření opatřeny vývodovými pásky, ke kterým bylo pak možné připojit vodiče. Pásky bylo nutné k článkům připevnit pomocí bodové svářečky. Následně byly jednotlivé vodiče připojeny do propojovací svorkovnice. Díky klimatizaci místnosti na určenou hodnotu s hysterezí $\pm 0,5$ °C jsou zaručeny stálé teplotní podmínky měření.

Výstupem měření jsou data v souborech formátu *txt*. Výstupem každého měření jsou dva typy souborů. V prvním z nich jsou uložena veškerá naměřená data týkající se proudu, napětí a stupně nabití baterie. V dalších souborech jsou uloženy hodnoty kapacit jednotlivých baterií – v jednom souboru jsou hodnoty týkající se jedné baterie.



Obr. 3.1 Automatická měřicí ústředna.



Obr. 3.2 Svorkovnice.

Main

Nastavení nabíjení

proud [A]

10

horní limit napětí [V]

4.2

prepnutí do vybíjení při proudu [A]

50m

četnost měření při nabíjení [s]

10

datum

teplota [°C]

vypni zdroj

proud [A]

napětí [V]

výkon [W]

dodaná kapacita [Ah]

čas od startu nabíjení [h]

Nastavení vybíjení

proud [A]

-10

dolní limit napětí [V]

1.9

prepnutí do nabíjení při napětí [V]

2

četnost měření při vybíjení [s]

20

datum

teplota [°C]

proud [A]

napětí [V]

výkon [W]

odebraná kapacita [Ah]

čas od startu vybíjení [h]

max teplota [°C]

90

Obr. 3.3 Uživatelské prostředí pro měření.

4 VÝSLEDKY EXPERIMENTU

Tato kapitola obsahuje výsledky prováděných experimentů, jejich vyhodnocení a analýzu. Kapitola je dělena dle jednotlivých prováděných experimentů popsaných v kapitole 2. Při vyhodnocení nás zpravidla nejprve zajímá vliv zkoumaných parametrů na vlastnosti (charakteristiky) jednotlivých akumulátorů. Následně jsou mezi sebou porovnávány akumulátory různých výrobců.

4.1 Experiment č. 1: ověření funkčních parametrů akumulátorů

Cílem prvního experimentu bylo získání základních nabíjecích a vybíjecích charakteristik akumulátorů a jejich porovnání s hodnotami uvedenými v datasheetu. Postup měření je popsán v kapitole 2.1.1 pomocí vývojového diagramu na Obr. 2.2. a blokového schématu měření na Obr. 2.1.

Na obrázku Obr. 4.1 jsou vyneseny průběhy napětí a proudu na článku během jednoho jeho vybití. Na obrázku Obr. 4.2 jsou vyneseny průběhy napětí a proudu na článku během jednoho jeho nabití.

Nabíjecí i vybíjecí charakteristiky baterií Molicel a Sony odpovídají informacím v datasheetu, porovnání teoretických a naměřených průběhu je přiloženo jako příloha diplomové práce. Teoretické průběhy byly vytvořeny odečtem z grafu v datasheetu, proto bohužel nemůžou být úplně přesné, ale z grafů je zřejmé, že došlo k velké shodě v průbězích. U článků firem LG a Samsung porovnání průběhu jako takových nebylo možné, jelikož v datasheetu nejsou vybíjecí a nabíjecí charakteristiky uvedeny. Napěťová limitace při nabíjení byla zvolena a nastavena 4,2 V a při vybíjení 2 V dle datasheetů.

Naměřené kapacity jednotlivých článků použitých v experimentu a garantované hodnoty kapacit článků jsou uvedeny v Tab. 4.2. Všechny články měly přibližně stejnou kapacitu, jaká je u nich uváděna v jednotlivých datasheetech. Největší rozdíl byl zjištěn mezi jednotlivými články výrobce LG, který činil 0,0514 Ah, a tedy 1,17 % z kapacity uváděné výrobcem. Největší rozdíl od kapacity udávané výrobcem je u článků firmy Molicel, kde rozdíl dosáhl hodnoty 0,0446 Ah, tedy 1,5 % jmenovité kapacity. Vybíjecí charakteristiky baterií se mírně lišily u článků s kapacitou 3 Ah. U těchto článků je pozorovatelný strmější poklesu napětí.

Největší ohřev byl zaznamenán u baterií Sony, nejmenší u baterií Samsung. V tabulce 4.1 jsou zaznamenány průměrné změny teplot během jednoho cyklu. Strmý nárůst teploty nastává po překročení hodnoty napětí 3 V patrně vlivem rostoucího vnitřního odporu. Závislosti teploty na stavu nabíjení a vybíjení baterií různých výrobců jsou zobrazeny na obrázcích Obr. 4.3 a Obr. 4.4. Stav Baterie (SB) je na horizontální ose všech grafů v celé diplomové práci.

Všechny grafy mají na horizontální ose kapacitu baterie vyjádřenou v procentech (procentuální vybití/nabití baterie). Tato veličina je výstupem automatizovaného

měřicího systému. Za účelem rychlé orientace v grafech je v této kapitole zvolena následující jednotná barevná a grafická konvence:

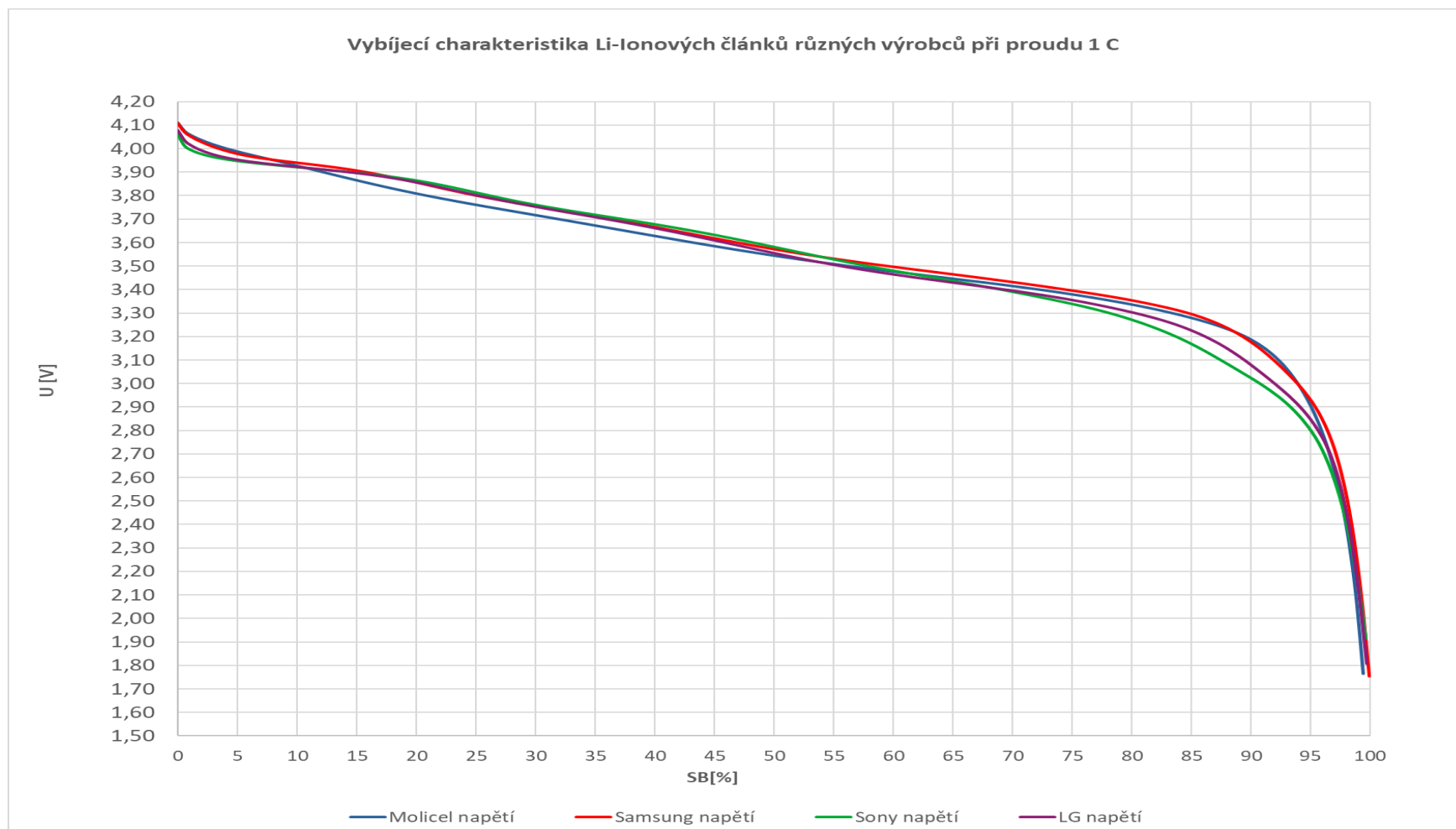
- Molicel: modrá barva,
- Samsung: červená barva,
- SONY: zelená barva,
- LG: světle purpurová barva.

Tab. 4.1 Průměrné oteplení článků během jednoho cyklu vybití a nabití.

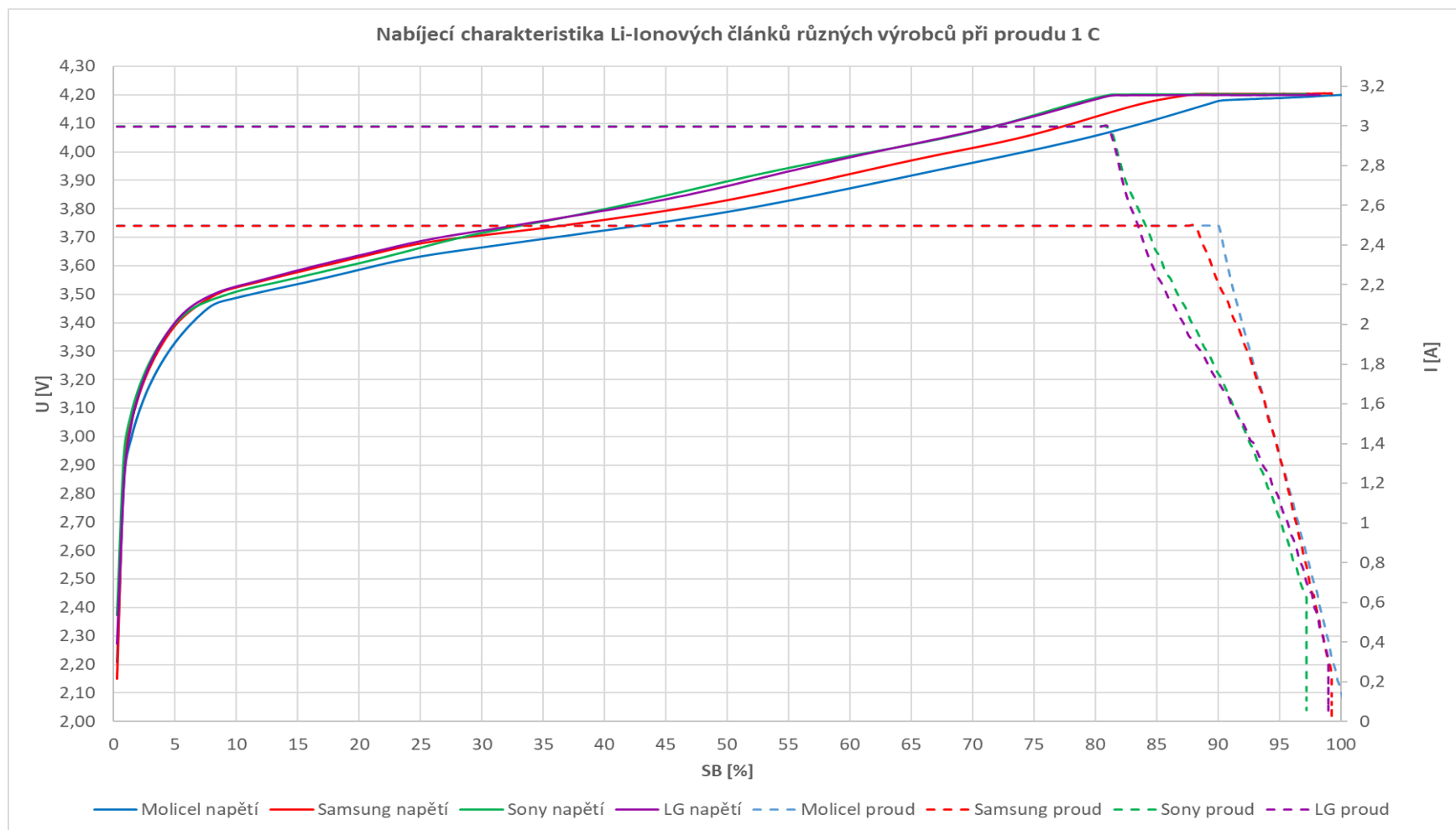
Typ článku	Průměrné oteplení článku [°C]
Molicel (INR-18650A; 2,5 Ah)	10,8
Samsung (INR18650-25R; 2,5 Ah)	9,5
Sony (US18650VTC6; 3 Ah)	12,3
LG (INR18650HG2; 3 Ah)	10,3

Tab. 4.2 Porovnání kapacity článků různých výrobců.

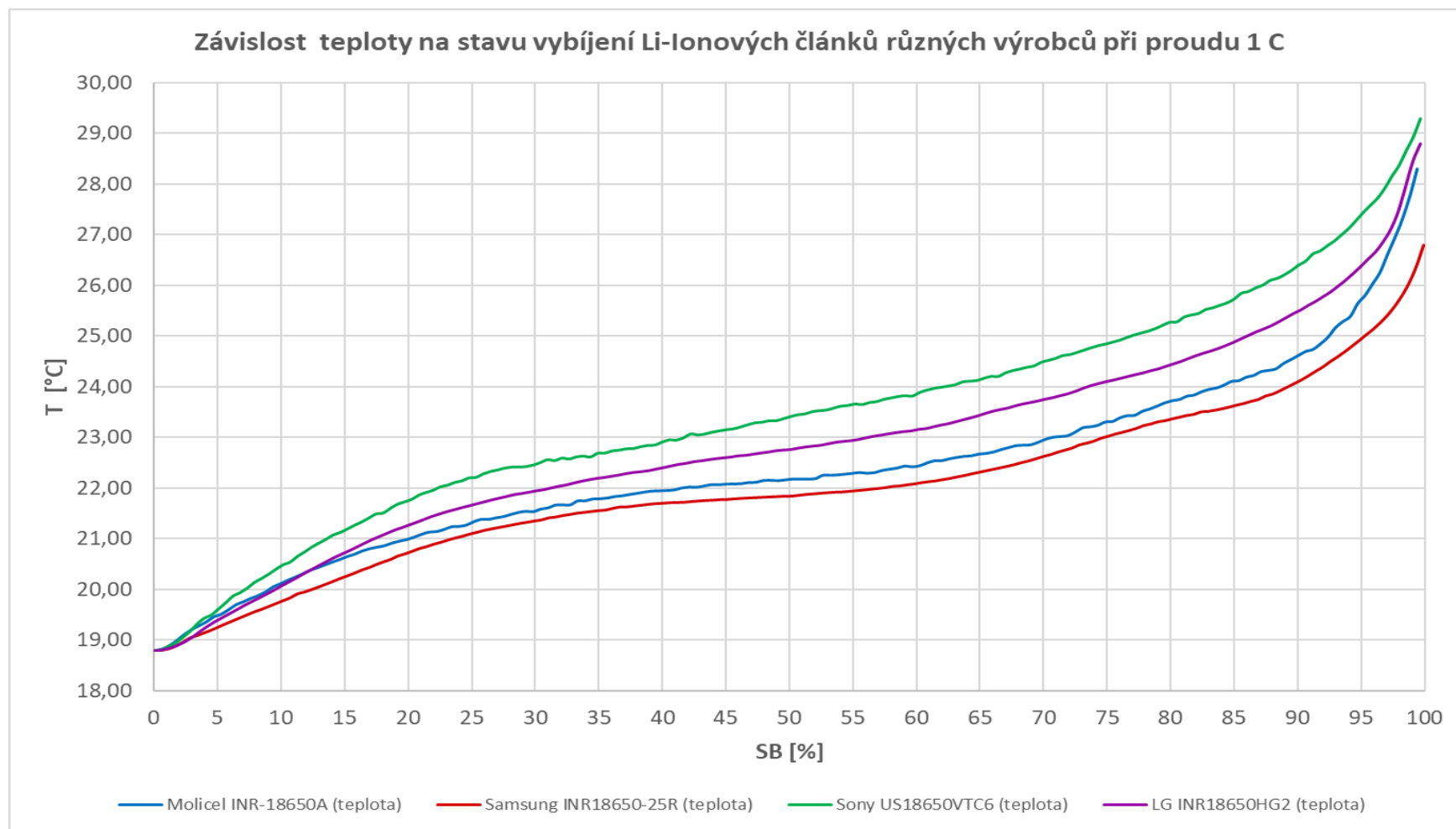
Typ článku	Garantovaná	Kapacita C [Ah]		
		1. článek	2. článek	3. článek
Molicel (INR-18650A)	2,50	2,43	2,42	2,46
Samsung (INR18650-25R)	2,50	2,53	2,51	2,52
Sony (US18650VTC6)	3,00	3,05	3,04	3,05
LG (INR18650HG2)	3,00	2,85	2,90	2,90



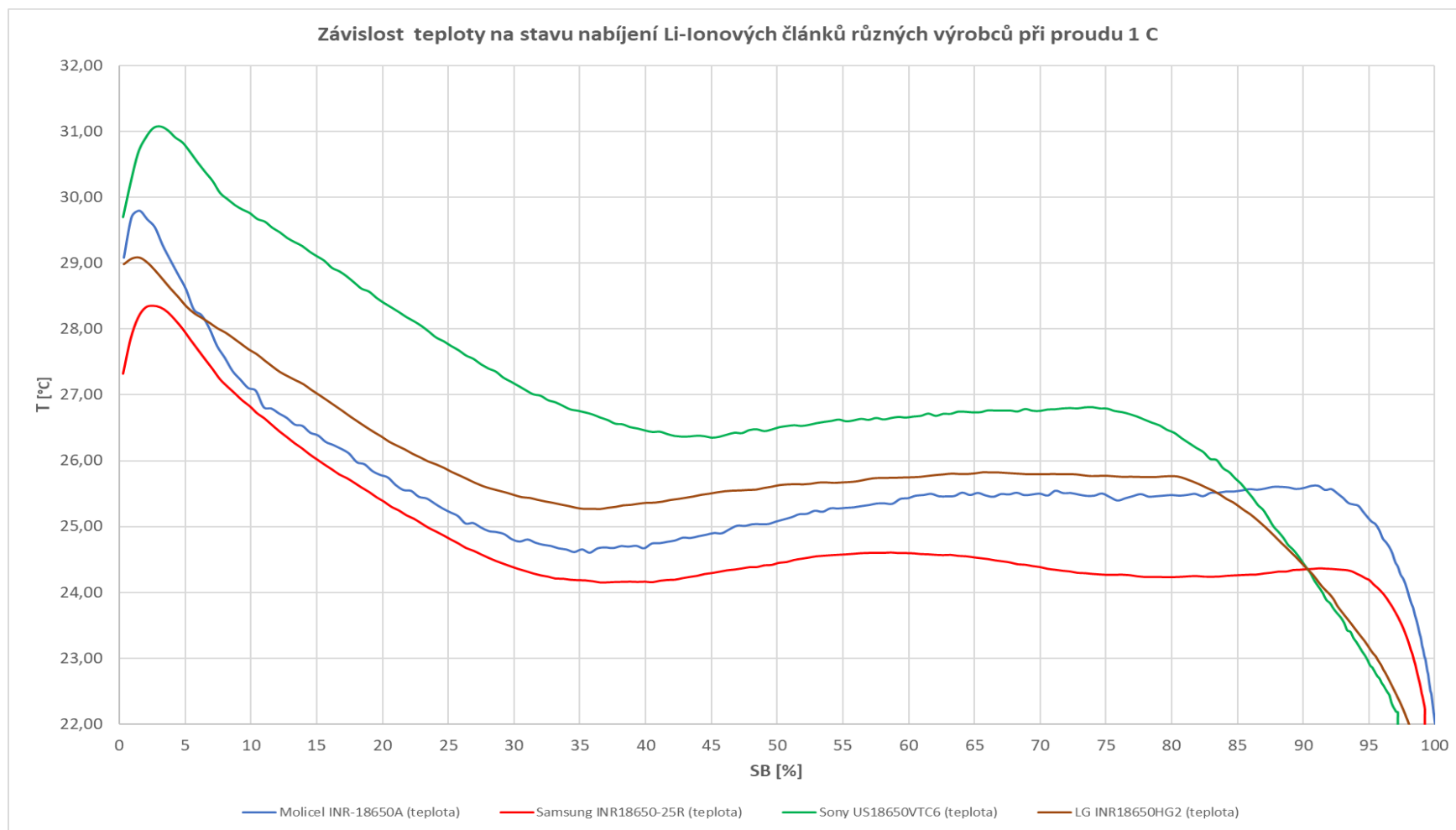
Obr. 4.1 Vybíjecí charakteristika Li-ionových článků různých výrobců při proudu 1 C.



Obr. 4.2 Nabíjecí charakteristika Li-ionových článků různých výrobců při proudu 1 C.



Obr. 4.3 Závislost teploty na stavu vybíjení Li-ionových článků různých výrobců při proudu 1 C.



Obr. 4.4 Závislost teploty na stavu nabíjení Li-ionových článků různých výrobců při proudu 1 C.

4.2 Experiment č. 2: Ověření funkčních parametrů akumulátorů při různých teplotách

Cílem druhého experimentu je ověřit vliv okolní teploty na nabíjecí a vybíjecí charakteristiky akumulátorů. Postup experimentu je popsán v kapitole 2.1.2, také pomocí vývojového diagramu na Obr. 2.4 a blokové schéma měření je zobrazeno na Obr. 2.3. Během této části experimentu byly 3 sady baterií z prvního experimentu vloženy do pece a postupně vystaveny teplotám 25, 45, 60 a 75 °C. Vybíjení probíhalo konstantním proudem 1 C (2,5 A) do konečného napětí 2,0 V, nabíjení konstantním proudem 1 C (2,5 A) s napěťovou limitací 4,2 V a konečným proudem 50 mA.

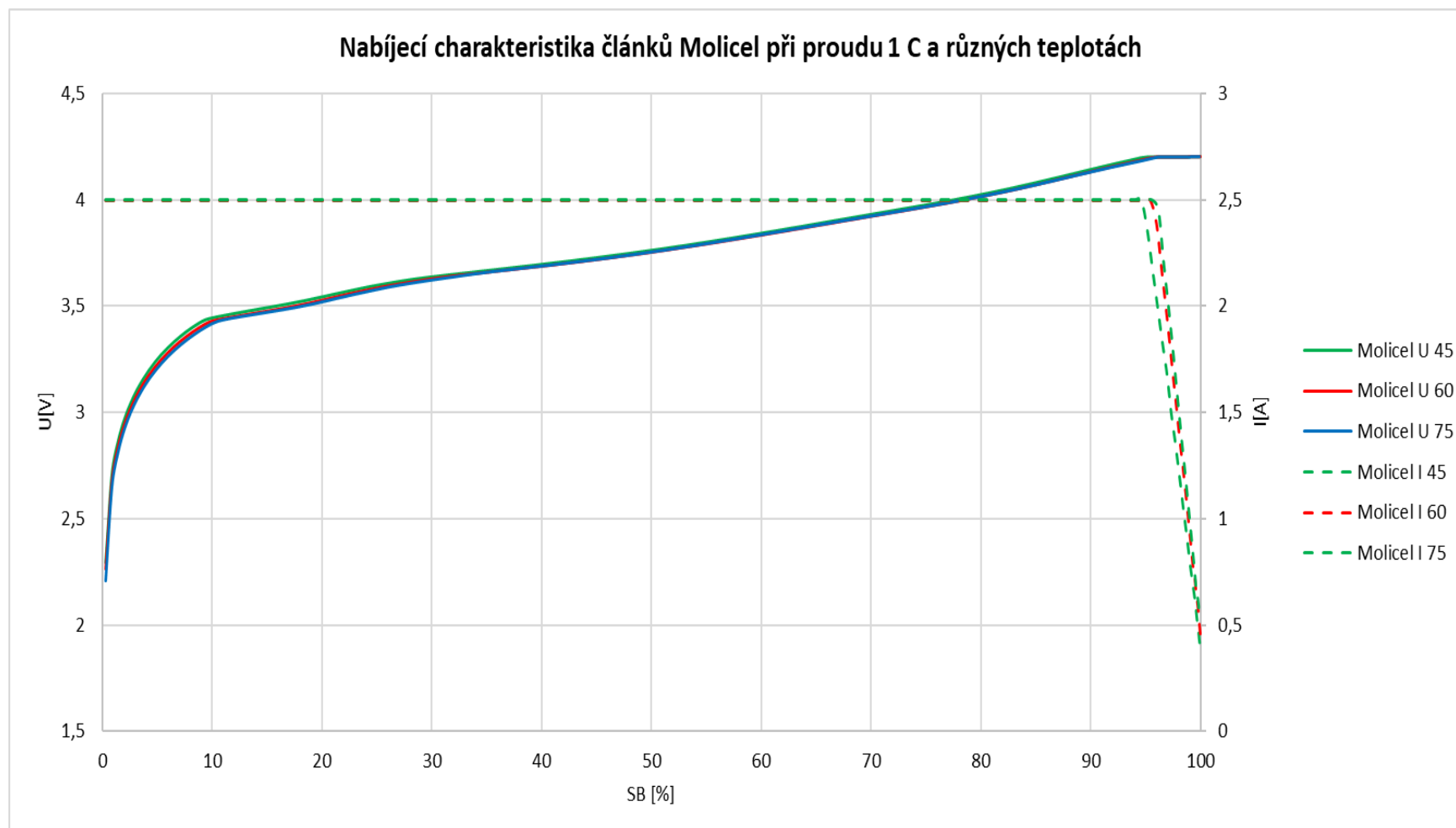
Na obrázcích Obr. 4.5–4.8 jsou vyneseny průběhy napětí a proudu na článcích jednotlivých typů při různých teplotách během jednoho jeho nabití. Na obrázcích Obr. 4.9–4.12 jsou vyneseny průběhy napětí a proudu článků jednotlivých typů při různých teplotách během jednoho vybití. Na obrázcích 4.13 a 4.14 jsou porovnány průběhy na různých článcích při jedné zvolené teplotě. Při měření došlo k zacyklení běhu programu, které způsobilo poškození baterií firmy LG, bohužel nebyla k dispozici další sada baterií. V důsledku tohoto problému byly u baterií firmy LG získány výsledky pouze pro teplotu 45 °C. U vyšších teplot u 2,5Ah baterií docházelo ke strmějšímu poklesu napětí při vybíjení. U 3Ah akumulátoru vybíjecí charakteristiky byly za všech teplot obdobné. U baterií Molicel nastal pokles nabíjecího proudu později a byl strmější. Pokles byl závislý na teplotě – čím vyšší teplota, tím nastal později a byl strmější.

Jako vedlejší výstup tohoto experimentu byl sledován pokles kapacity během 6 nabíjecích cyklů při nabíjení/vybíjení různým proudem. Největší úbytek kapacity za 8 cyklů při různých teplotách nastal při teplotě 75 °C, a to o 2,42 % u baterií Samsung. V tabulce Tab. 4.3 je zaznamenán průměrný pokles kapacity během 8 cyklů.

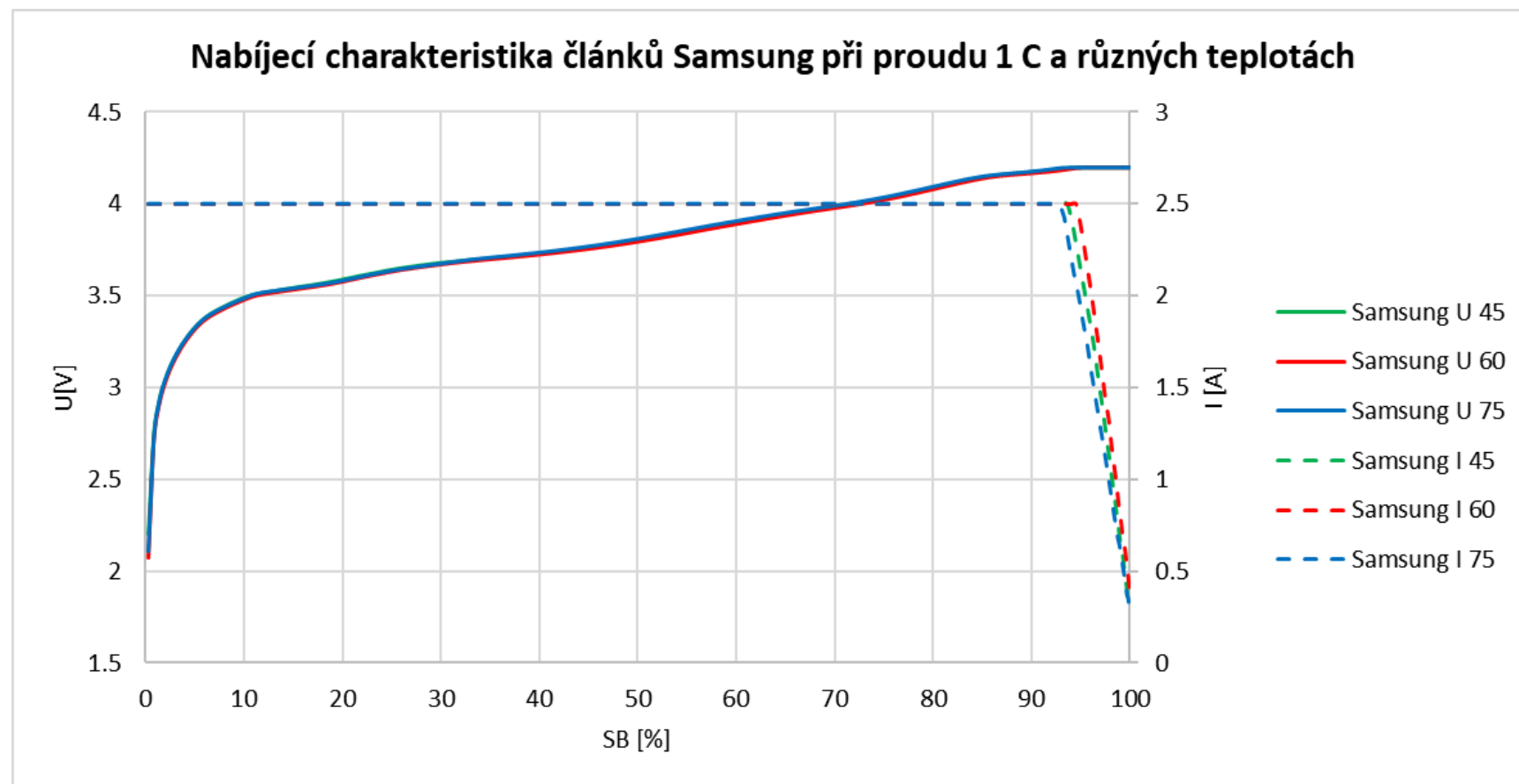
Pokusila jsem se porovnat průběhy s průběhy uvedenými výrobcem v datasheetu, pokud to bylo možné, ne všichni výrobci tyto průběhy mají v datasheetech uvedené nebo použili jiné teploty, než byly použity v experimentu. Vybíjecí charakteristika u baterií Molicel při různých teplotách se lišila od datasheetu jen v udávaném prudkém poklesu počátečního napětí ze 4,2 V na 4 V, který během experimentu nenastal. U baterií Sony tento prudký pokles také nenastal a zbytek dat odpovídá datasheetu. U LG nebylo možné hodnoty porovnat kvůli nedostatku dat, který vznikl chybou měření. U baterií Samsung došlo k poklesu kapacity, který spadá do normy poklesu 5 % dle datasheetu.

Tab. 4.3 Průměrný pokles kapacity během 8 cyklů při různých teplotách.

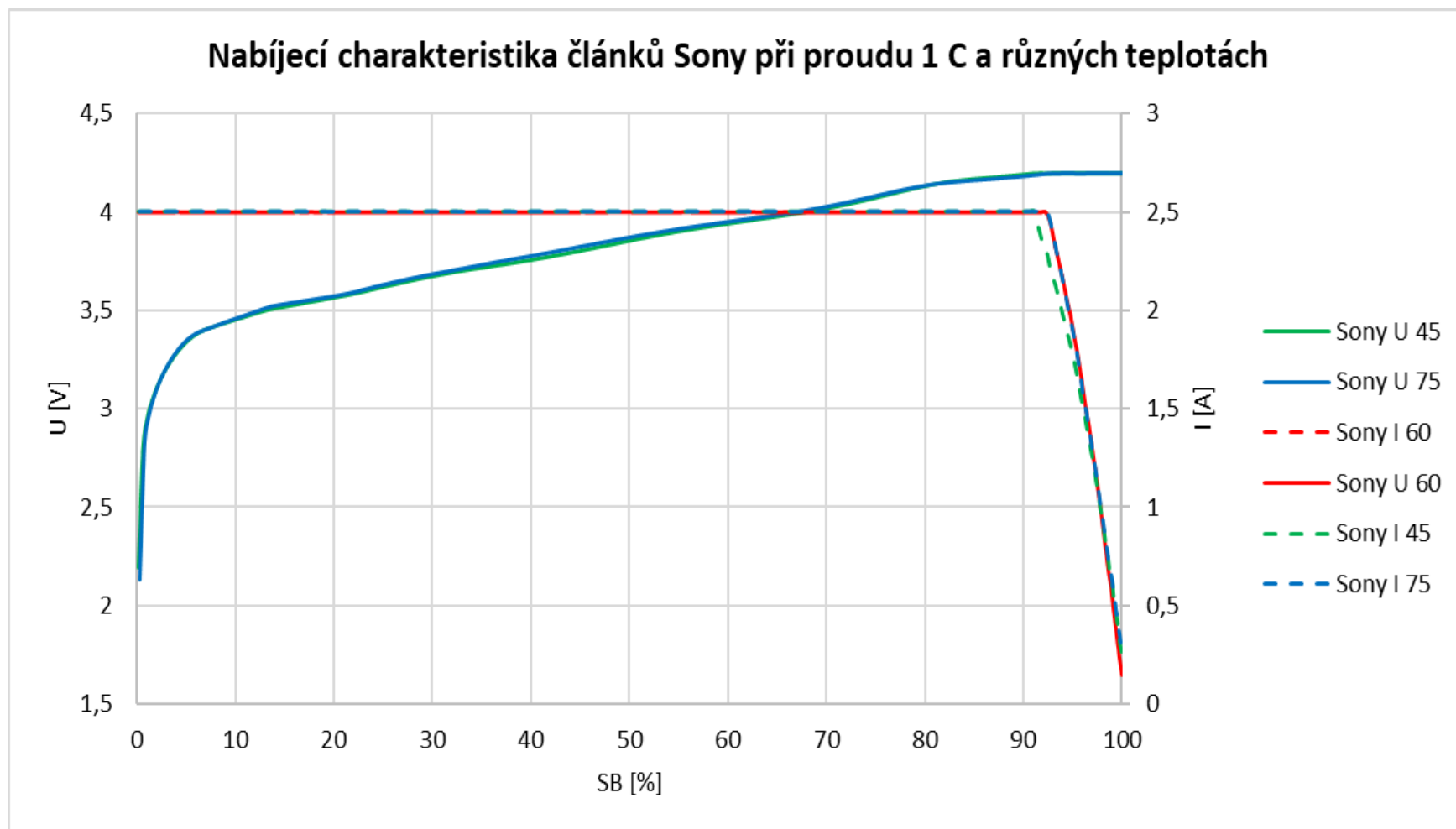
Typ článku	45 °C [%]	60 °C [%]	75 °C [%]
Molicel (INR-18650A; 2,5Ah)	0,318	1,428	2,106
Samsung (INR18650-25R; 2,5Ah)	1,119	1,075	2,424
Sony (US18650VTC6; 3Ah)	0,465	1,379	1,641



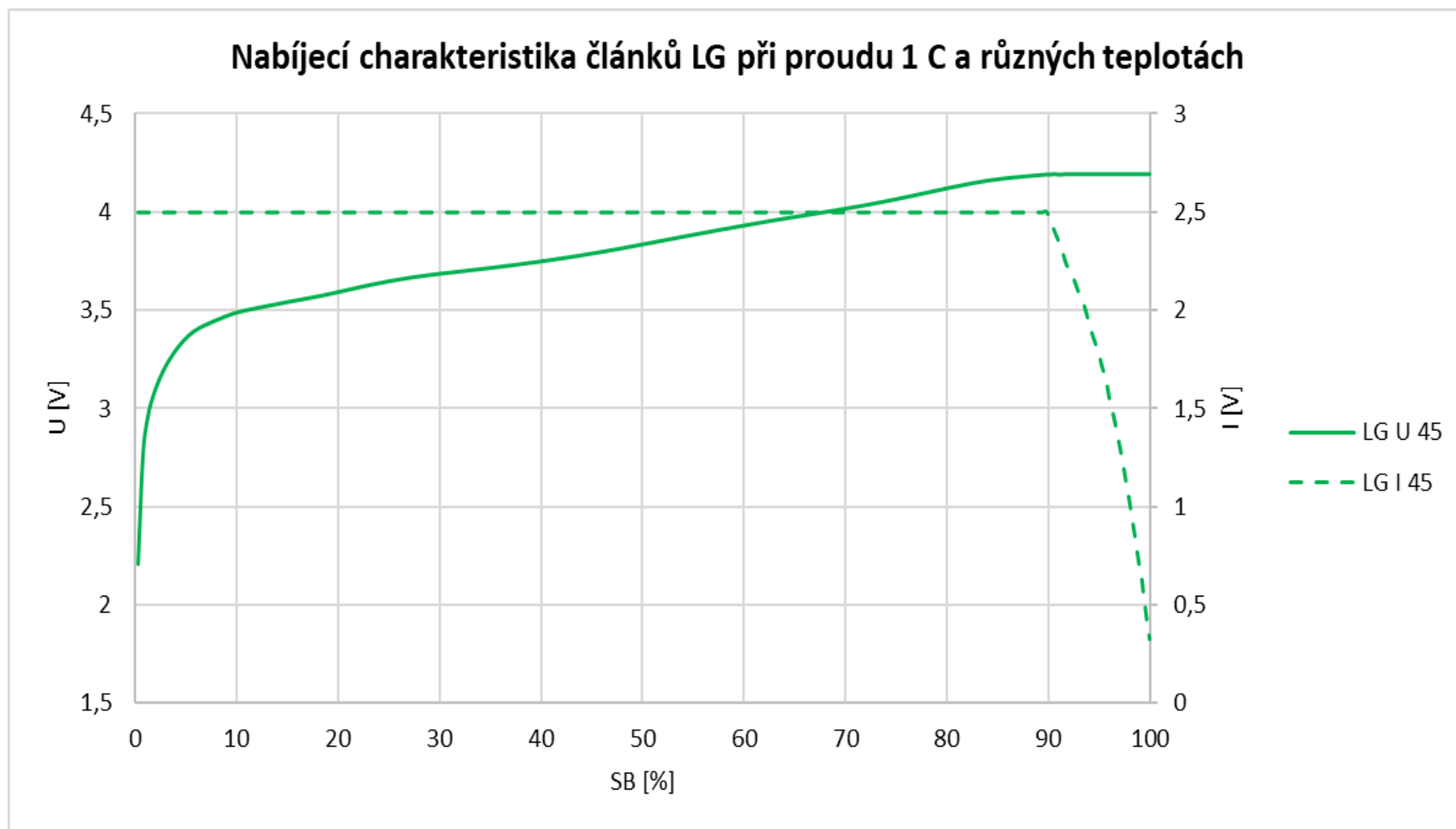
Obr. 4.5 Nabíjecí charakteristiky článku Molicel při proudu 1 C a různých teplotách.



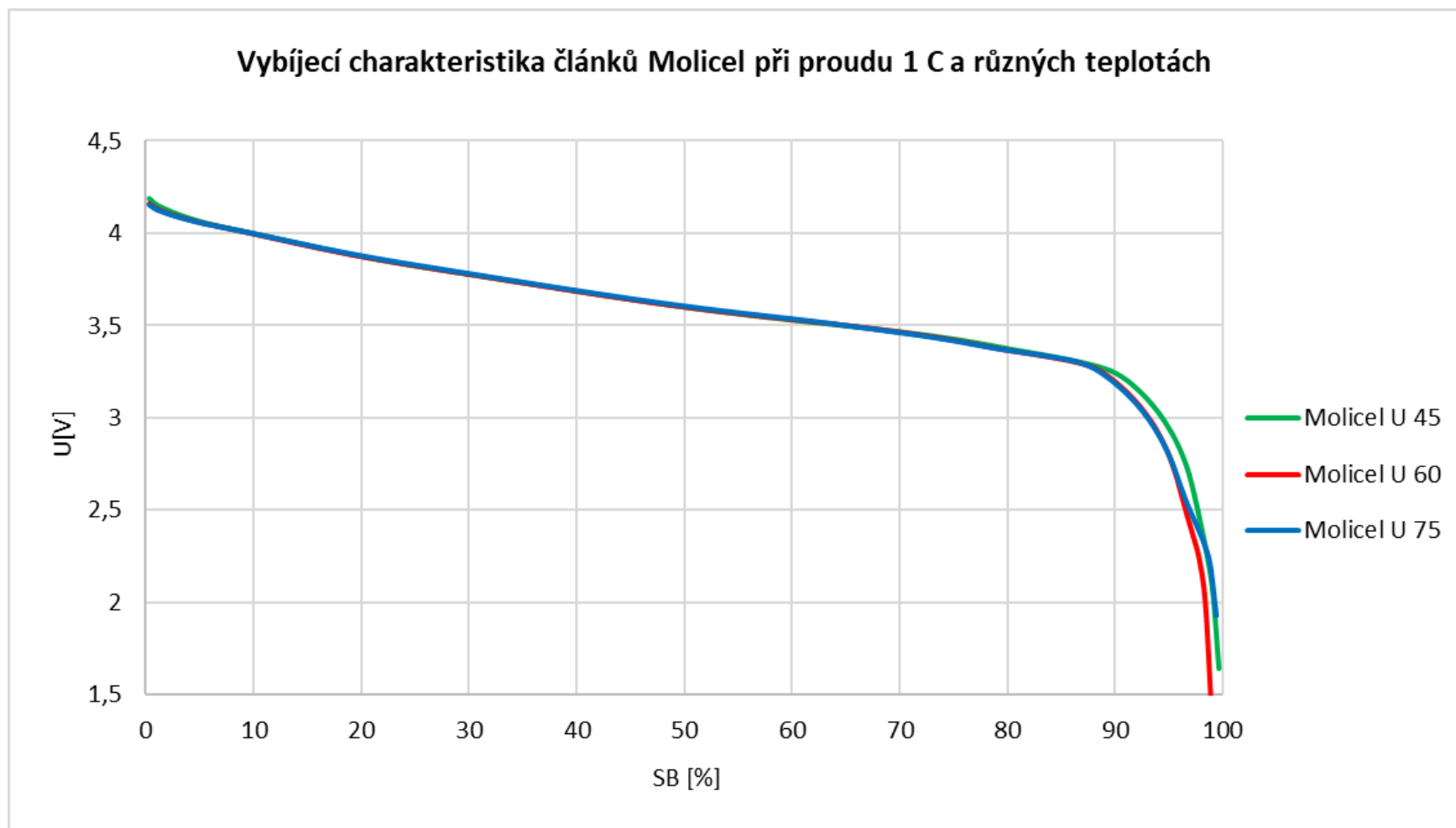
Obr. 4.6 Nabíjecí charakteristiky článku Samsung při proudu 1 C a různých teplotách.



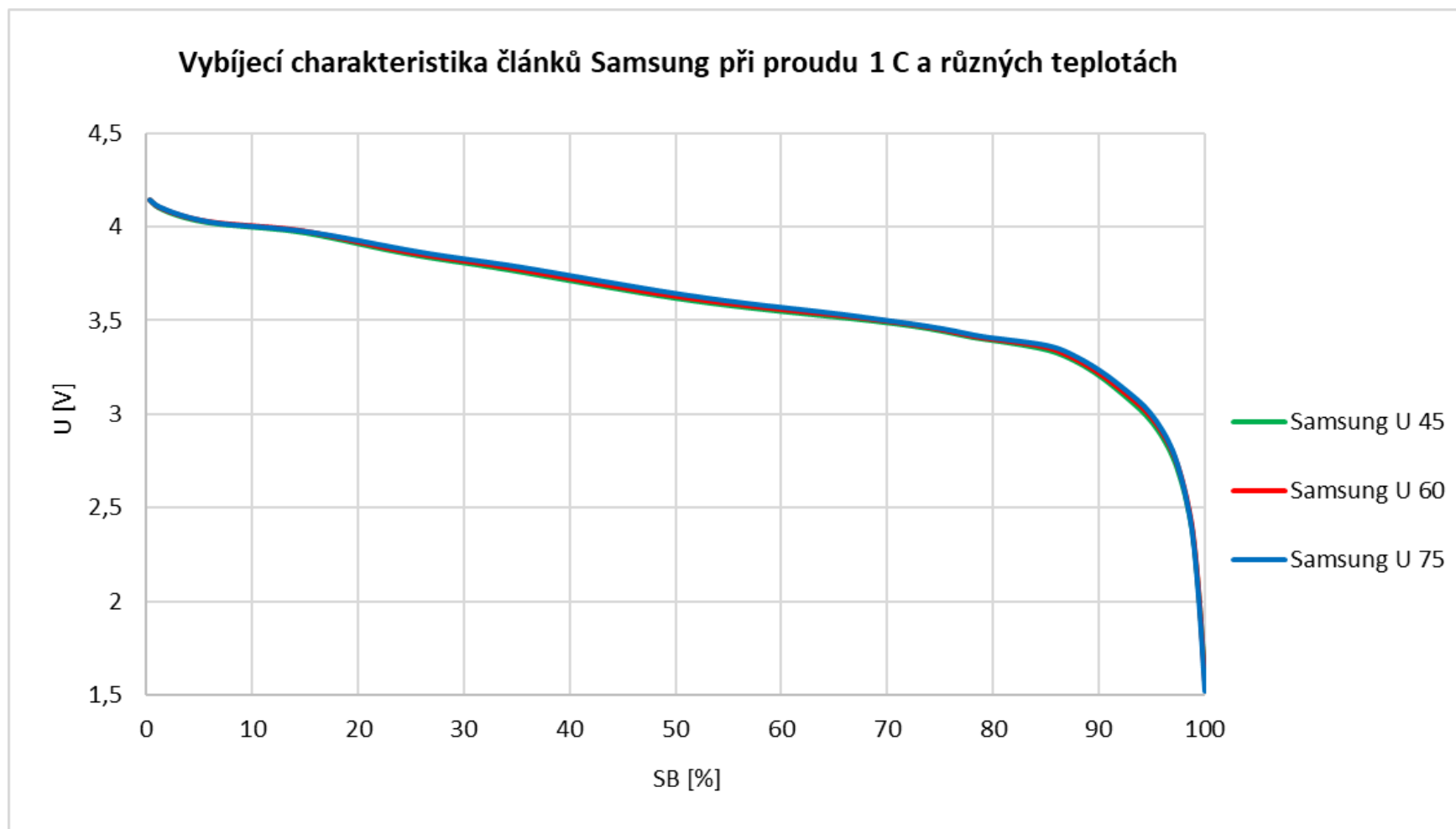
Obr. 4.7 Nabíjecí charakteristiky článku Sony při proudu 1 C a různých teplotách.



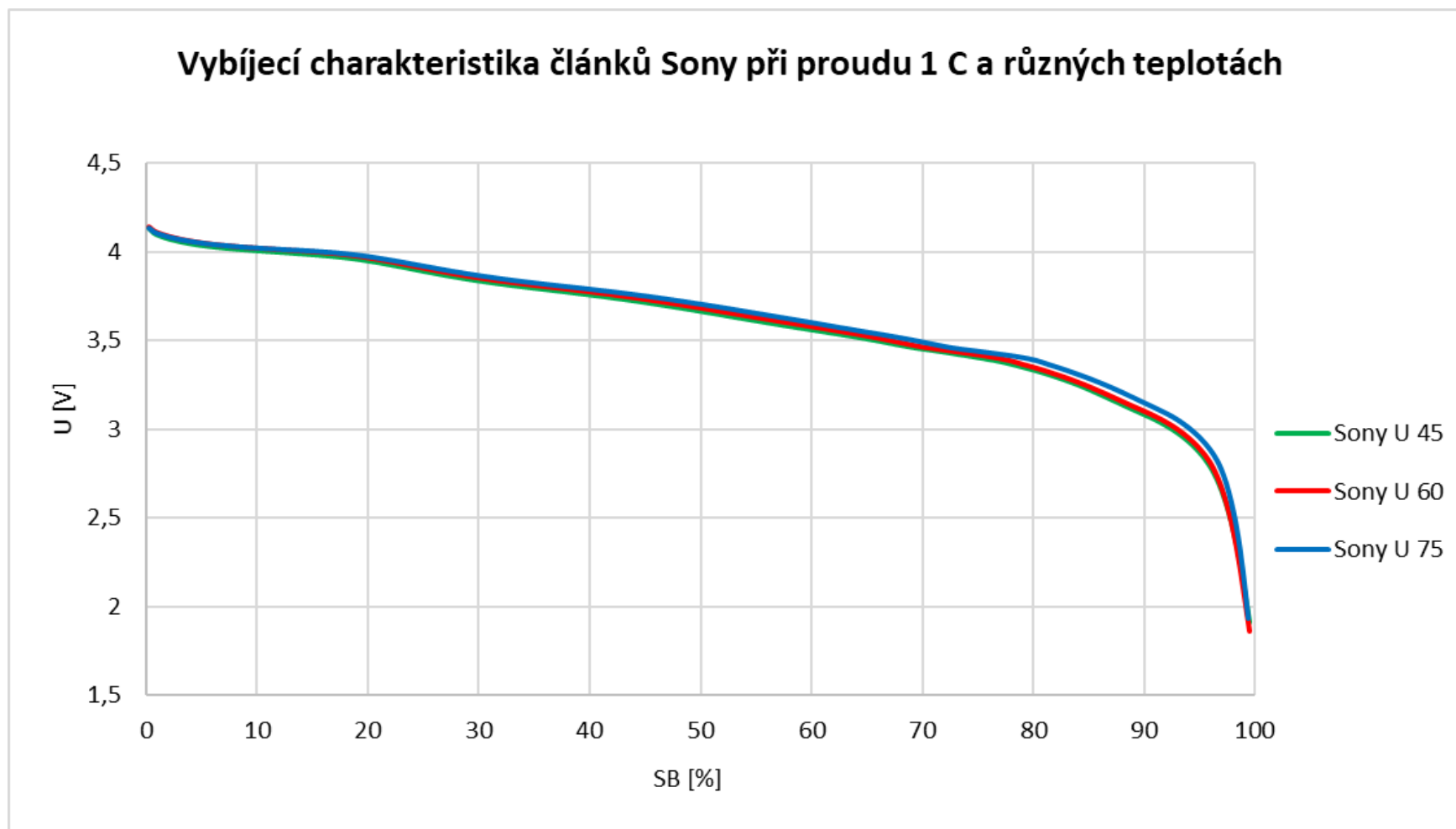
Obr. 4.8 Nabíjecí charakteristiky článku LG při proudu 1 C a různých teplotách.



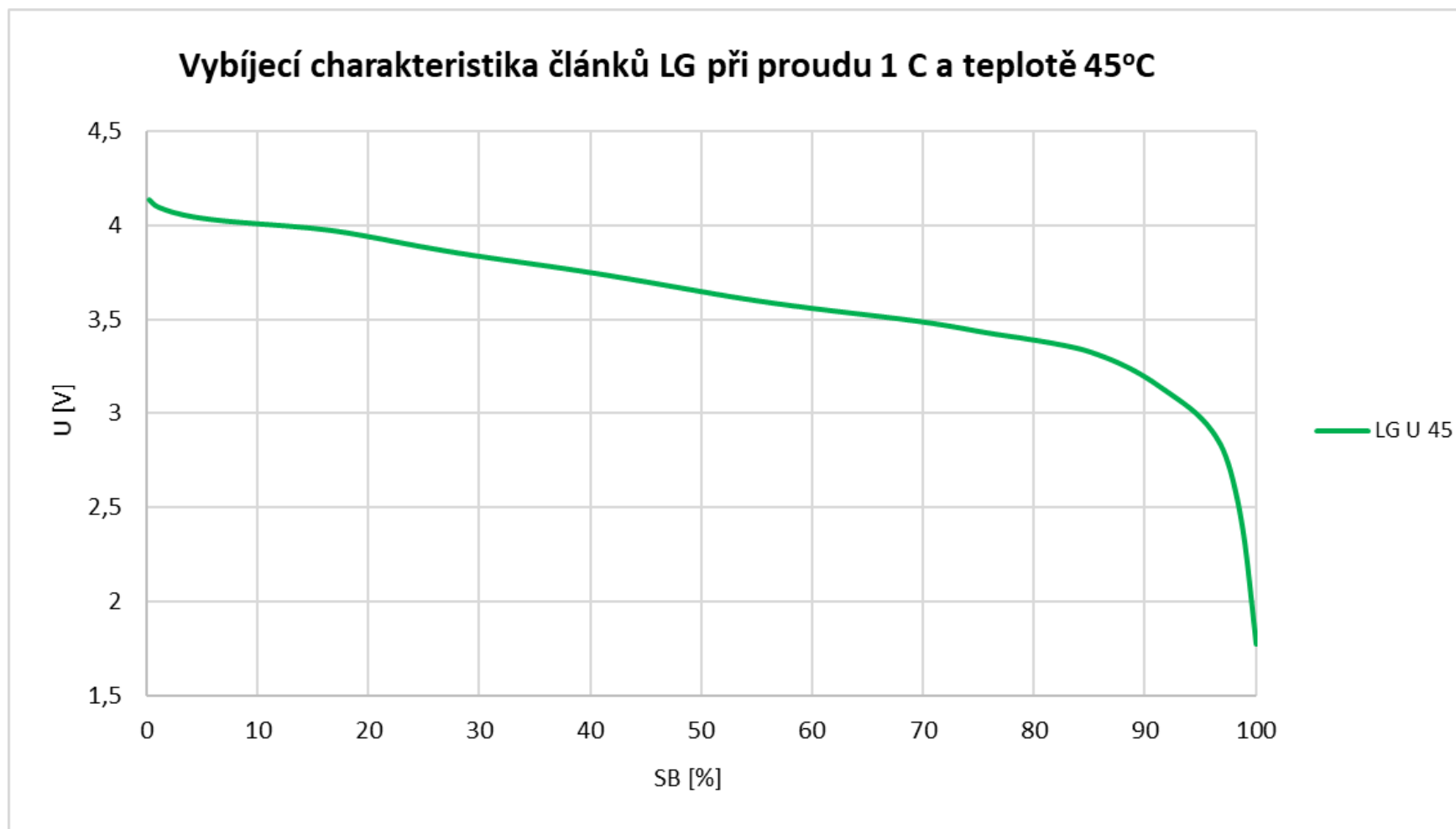
Obr. 4.9 Vybíjecí charakteristiky článku Molicel při proudu 1 C a různých teplotách.



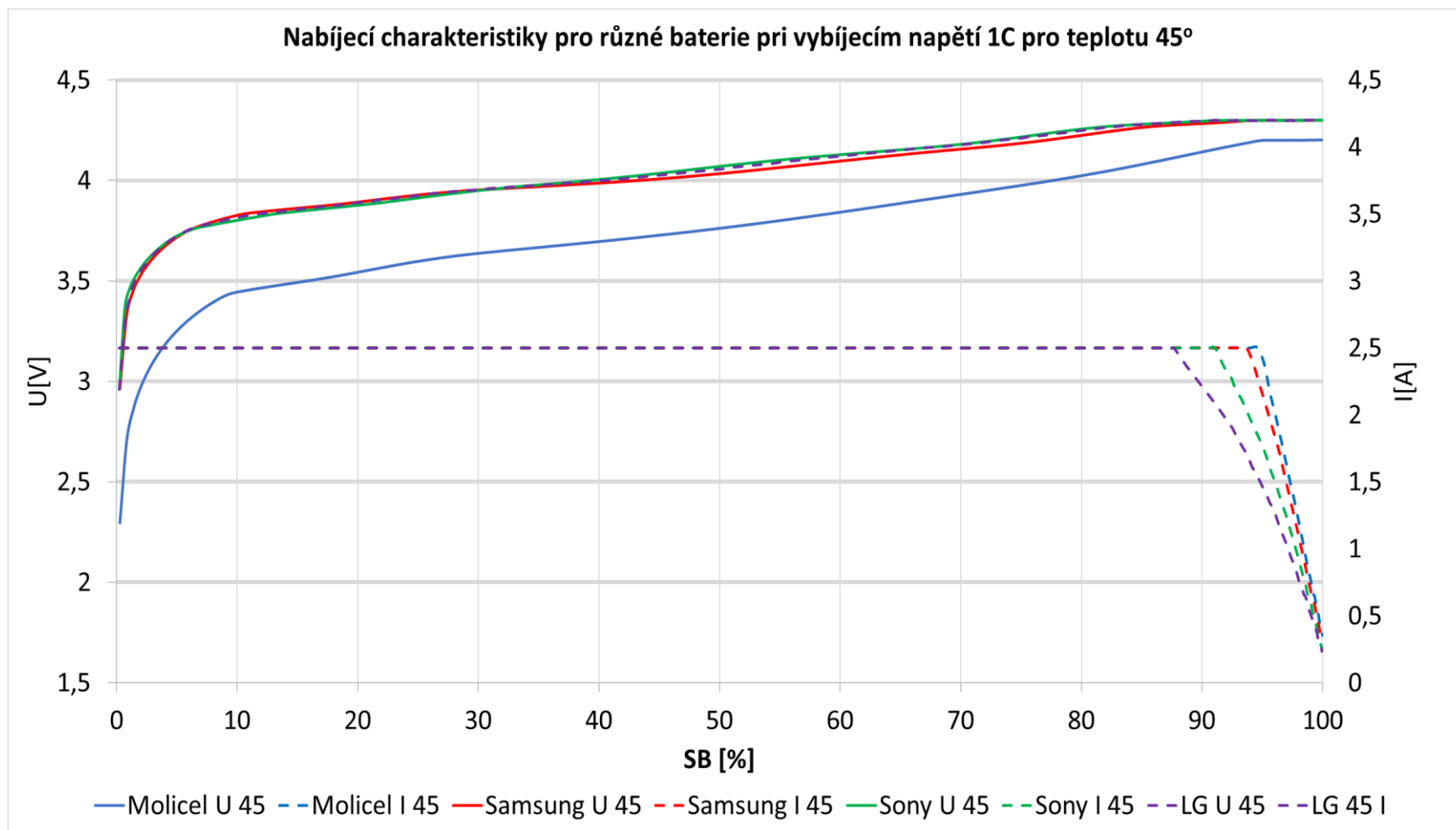
Obr. 4.10 Vybíjecí charakteristiky článku Samsung při proudu 1 C a různých teplotách.



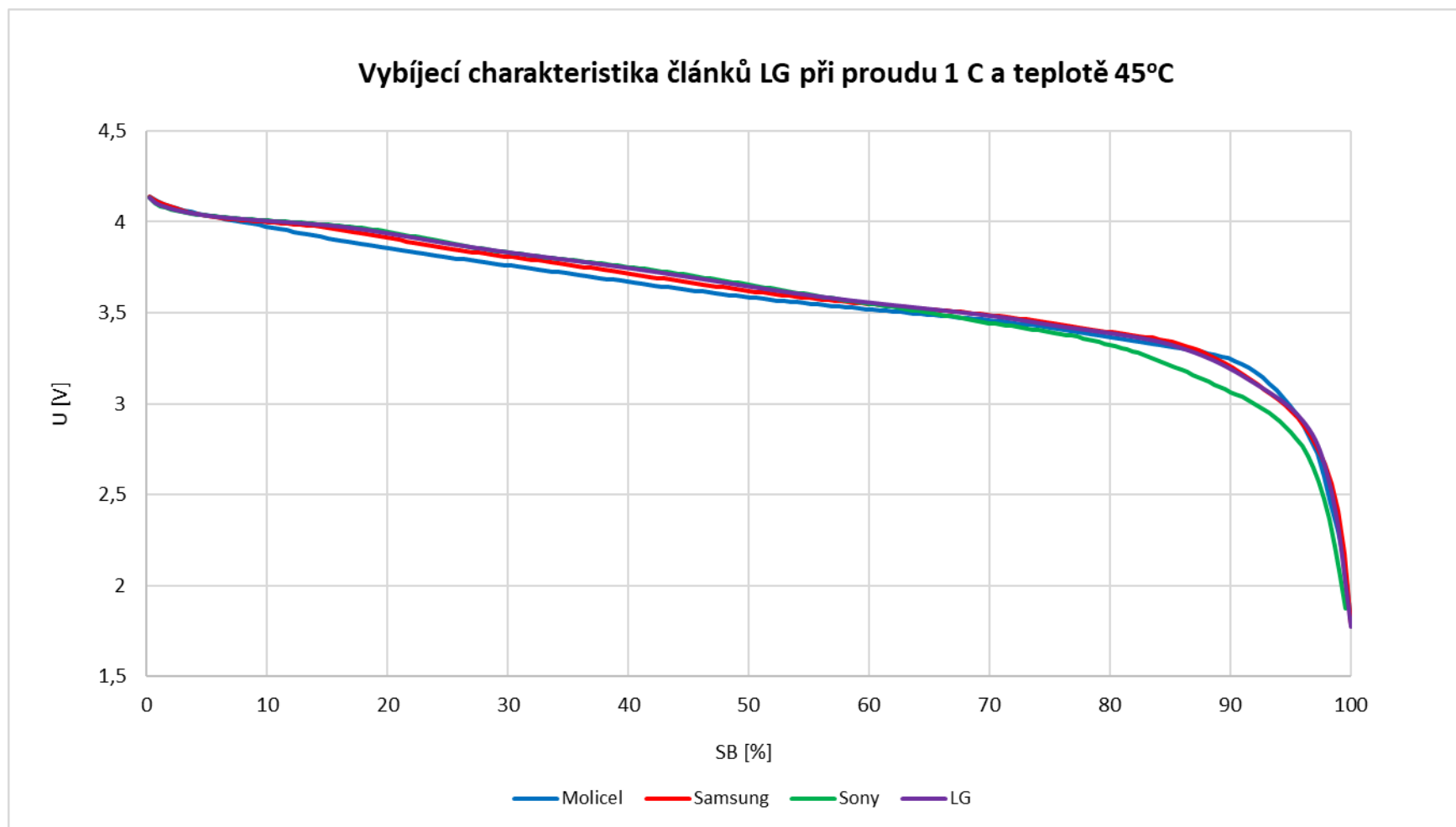
Obr. 4.11 Vybíjecí charakteristiky článku Sony při proudu 1 C a různých teplotách.



Obr. 4.12 Vybíjecí charakteristiky článku LG při proudu 1 C a různých teplotách.



Obr. 4.13 Závislost teploty na stavu nabíjení Li-ionových článků různých výrobců při proudu 1 C.



Obr. 4.14 Závislost teploty na stavu vybíjení Li-ionových článků různých výrobců při proudu 1 C.

4.3 Experiment č. 3: Změna teploty článků při vybíjení a nabíjení různými proudy

Pro tuto část experimentu byla použita nová sada baterií. Během tohoto experimentu byly akumulátory postupně vybíjeny proudy 0,5 C, 1 C a 2 C do konečného napětí 2,0 V a nabíjeny proudem 0,5 C, 1 C a 2 C s napěťovou limitací 4,2 V a konečným proudem 50 mA. Byl sledován růst teploty článku. V původním plánu experimentu bylo použití nabíjecích/vybíjecích proudů až do velikosti 20 C, nicméně využití těchto proudů nemohlo být nakonec prakticky provedeno. Důvodem byl příliš vysoký vnitřní odpor článku na to, aby se napětí na článku udrželo v nastavených mezích pro nabíjení, resp. vybíjení. Napětí na článku se při nabíjení zvedne ihned nad limitační napětí a v důsledku toho se okamžitě začne omezovat nabíjecí proud a obdobně je to i při vybíjení. Dle datasheetu by měl být článek schopen pracovat při vybíjecím napětí o hodnotě až 20 A, ale kvůli příliš vysoké hodnotě vnitřního odporu článků nejvyšší hodnota proudu, se kterou bylo možno pracovat, byla 5 A.

Cílem tohoto experimentu je otestovat vliv velikosti nabíjecího a vybíjecího proudu na zahřívání článků a na nabíjecí a vybíjecí charakteristiky. Postup měření je popsán v kapitole 2.1.3. také pomocí vývojového diagramu na Obr. 2.5 a blokové schéma měření je zobrazeno na obr. 2.6.

Na obrázcích 4.15-4.18 jsou vyneseny závislosti teploty jednotlivých článků na stavu nabití článku při různých velikostech vybíjecího proudu během jednoho vybíjecího cyklu. Na obrázcích 4.19- 4.22 jsou vyneseny závislosti teploty jednotlivých článků na stavu nabití článku při různých velikostech nabíjecího proudu během jednoho nabíjecího cyklu. Na obrázcích Obr. 4.23 a Obr. 4.24 je zobrazen průběh teploty při vybíjení a nabíjení pro baterie různých výrobců při vybíjecím proudu 2 C, z kterého je možné nejlépe porovnat zahřívání jednotlivých baterií od různých výrobců. Na obrázcích Obr. 4.25-Obr. 4.32 jsou zobrazeny nabíjecí a vybíjecí charakteristiky všech článků při použití různých nabíjecích a vybíjecích proudů.

Dle předpokladů největší růst teploty během jednoho nabíjecího/vybíjecího cyklu byl pozorovatelný při použití nejvyšší hodnoty nabíjecího/vybíjecího proudu 2 C (tedy 5 A). Teoretickému předpokladu odpovídá také skutečnost, že průběh teplotních závislostí je pro dané akumulátory při daných proudech při vybíjení a při vybíjení opačný, při vybíjení se článek zahřívá a při nabíjení jeho teplota klesá. Nejcitlivější na velikost použitého nabíjecího/vybíjecího proudu z pohledu největšího rozdílu teplot při různých proudech je dle výsledků baterie firmy Molicel, a to s rozdílem 17 °C. Největší nárůst teploty během jednoho vybíjecího cyklu, a tedy největší ohřev během vybíjení, vykazuje akumulátor značky Samsung a to 22,5 °C při použití nejvyššího vybíjecího proudu 2 C. Tento akumulátor firmy Samsung vykazuje naopak nejmenší rozdíl mezi maximálními teplotami při použití různých proudů a o to 8,5 °C. Všechny údaje o ohřevech článků jsou shrnuty v tabulce Tab. 4.4.

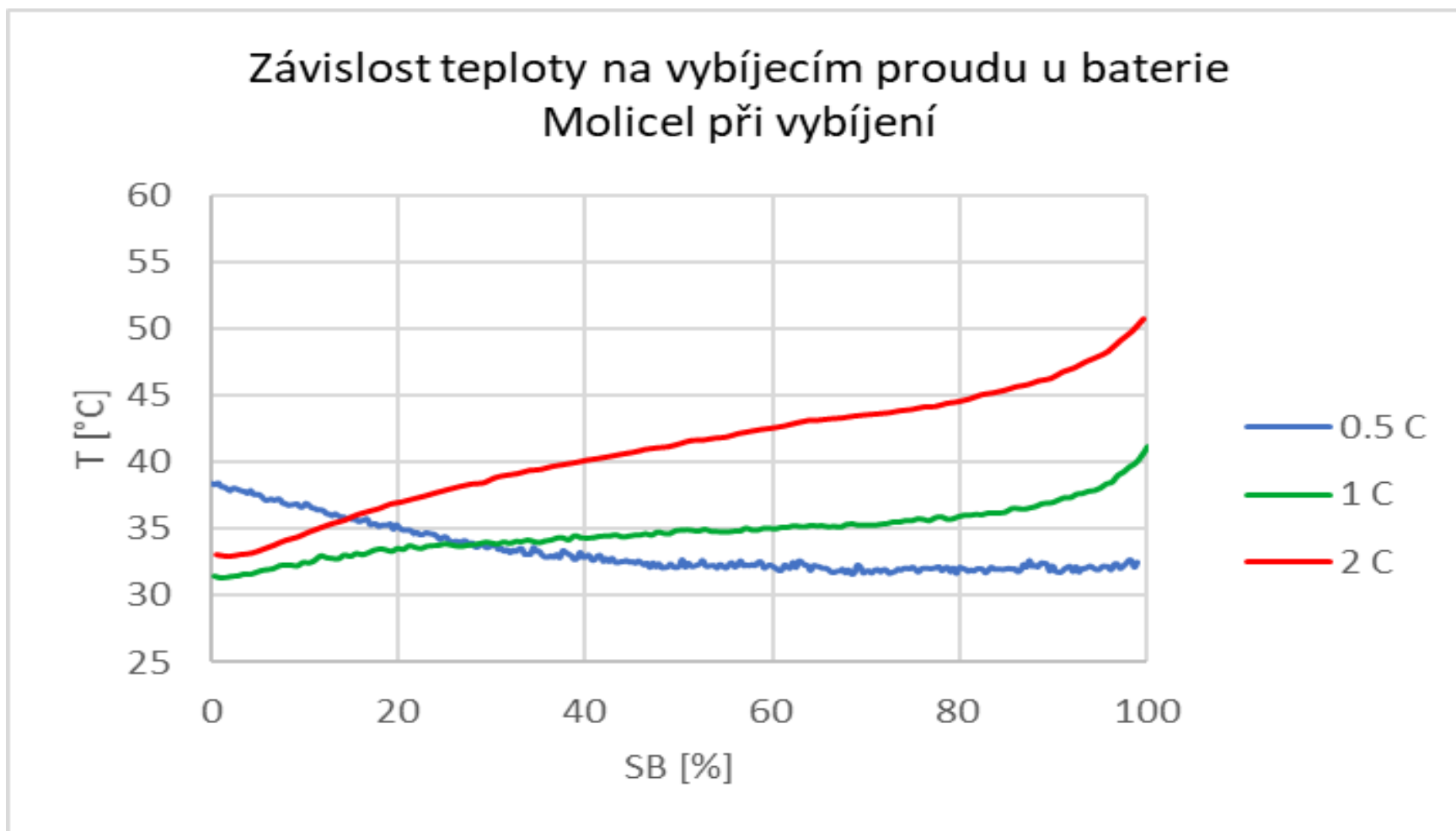
U nejnižší hodnoty proudu 0,5 C (1,25 A) došlo u baterie Molicel k poklesu teploty během vybíjení, zatímco u ostatních baterií se mírně zvýšila o přibližně 4 °C. Vybíjecí křivky u všech baterií byly velmi podobné kromě Sony, které byly u vyšších teplot méně strmé. Nejvyšší teploty celkově byly naměřeny u akumulátoru značky

SAMSUNG, už při nabíjení proudem 0,5 C se naměřené teploty na článku při nabíjení dostaly přes 45 °C. Z průběhů na obrázku 4.22 je patrné, že strmost nárůstu teploty během jednoho vybíjecího při vybíjecím proudy 2 C je pro všechny akumulátory velmi podobná, nicméně akumulátor Samsung má strmost o něco vyšší, a hlavně teplota dosahuje o téměř 10 °C vyšších hodnot

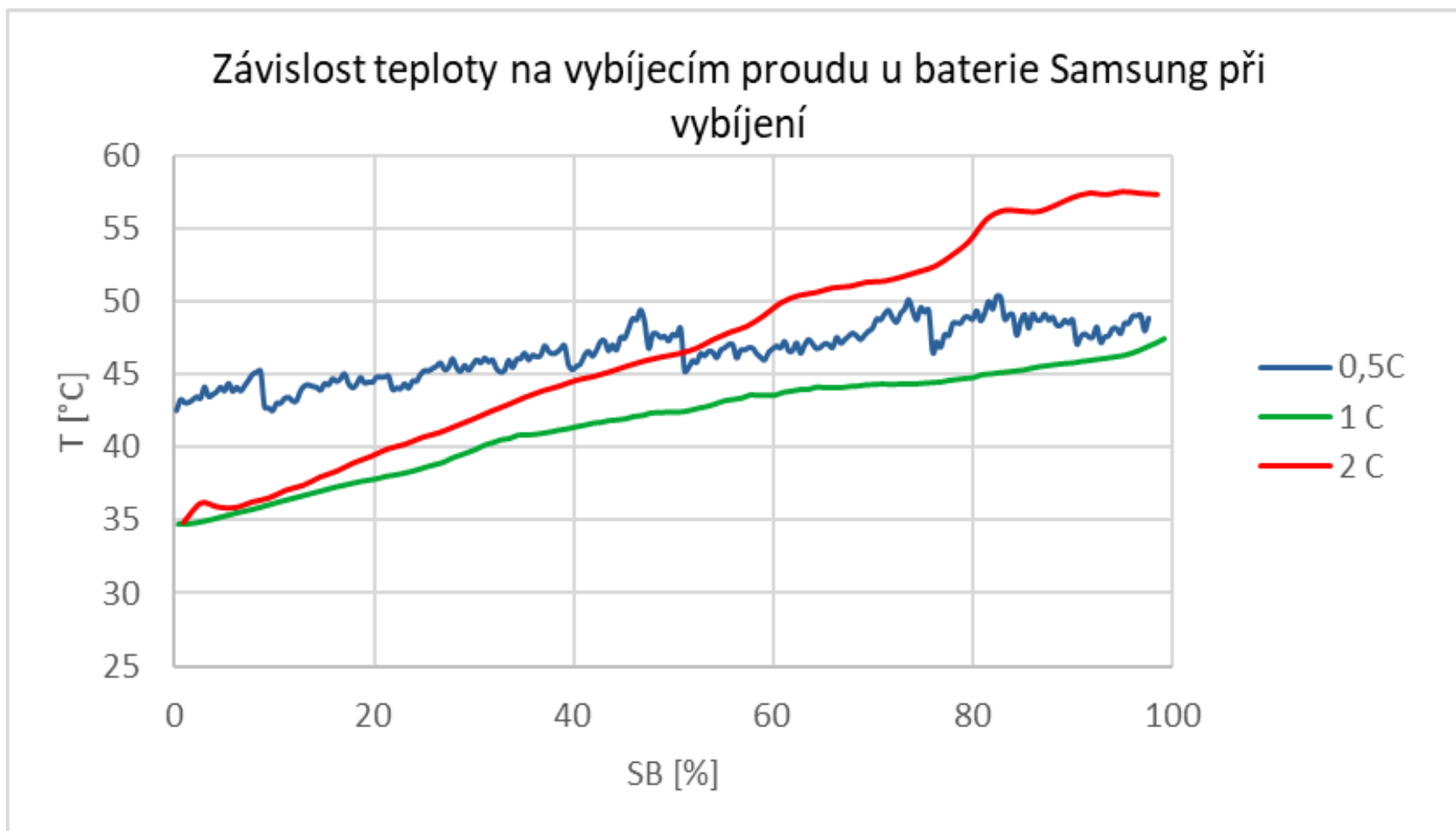
U baterií firmy Molicel průběhy odpovídají průběhům z datasheetu. Výjimkou je průběh při nejnižší hodnotě proudu (1,25 A). Lze předpokládat, že došlo k chybě měření a data tak není možné v tomto případě srovnat. U baterií značky Sony se vybíjecí charakteristiky liší od datasheetu svou strmostí poklesu napětí. Zde u nejnižší hodnoty vybíjecího proudu byla strmost nejvyšší, zatímco v datasheetu tomu bylo naopak.

Tab. 4.4 Průměrné hodnoty ohřevu jednotlivých článků během jednoho cyklu vybití a nabití při použití různých vybíjecích proudů.

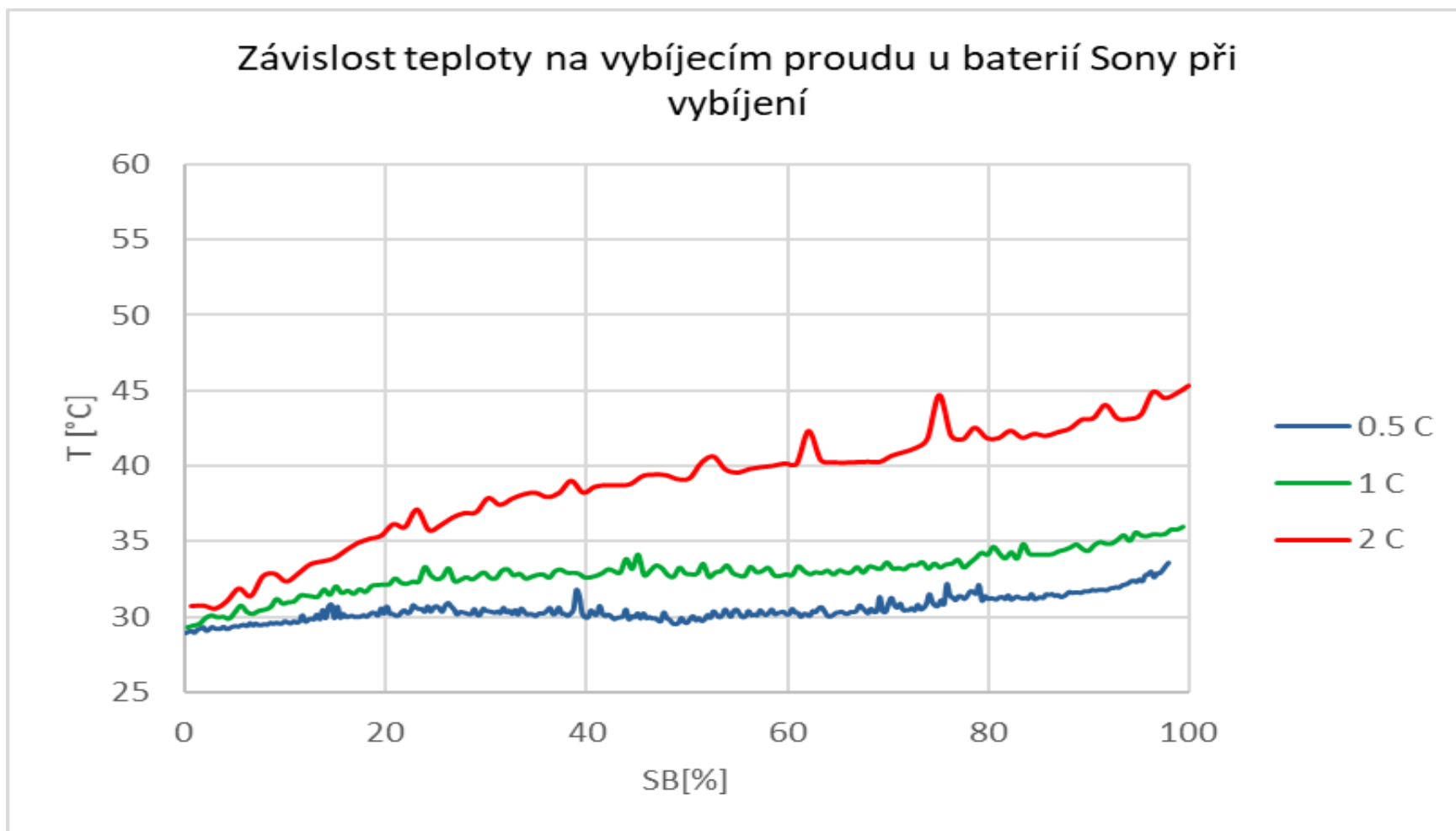
	Proud [A]	Počáteční teplota [°C]	Konečná teplota [°C]	Ohřev [°C]	Rozdíl teplot při proudech 0,5 C a 2 C
Molicel (INR-18650A)	0,5	39,0	33,0	6,0	17,0
	1	31,5	40,5	9,0	
	2	33,0	50,0	17,0	
Samsung (INR18650-25R)	0,5	42,5	49,0	6,5	8,5
	1	35,0	47,5	12,5	
	2	35,0	57,5	22,5	
Sony (US18650VTC6)	0,5	30,0	34,0	4,0	11,0
	1	30,0	36,0	6,0	
	2	31,0	45,0	14,0	
LG (INR18650HG2)	0,5	29,0	32,5	3,5	15,0
	1	29,0	36	7,0	
	2	30,0	47,5	17,5	



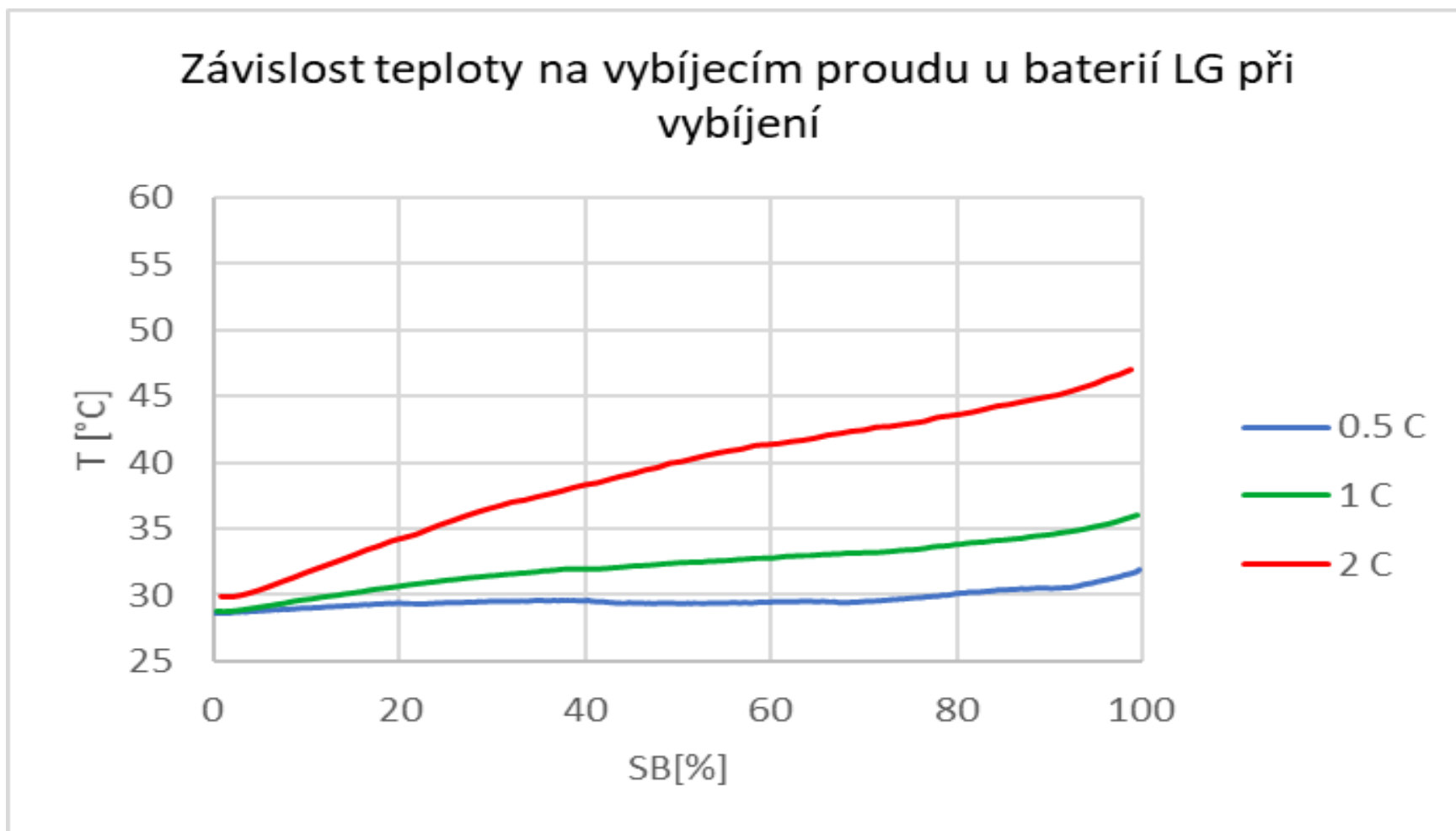
Obr. 4.15 Závislost teploty na hodnotě vybíjecího proudu u baterie Molicel pro různé vybíjecí proudy.



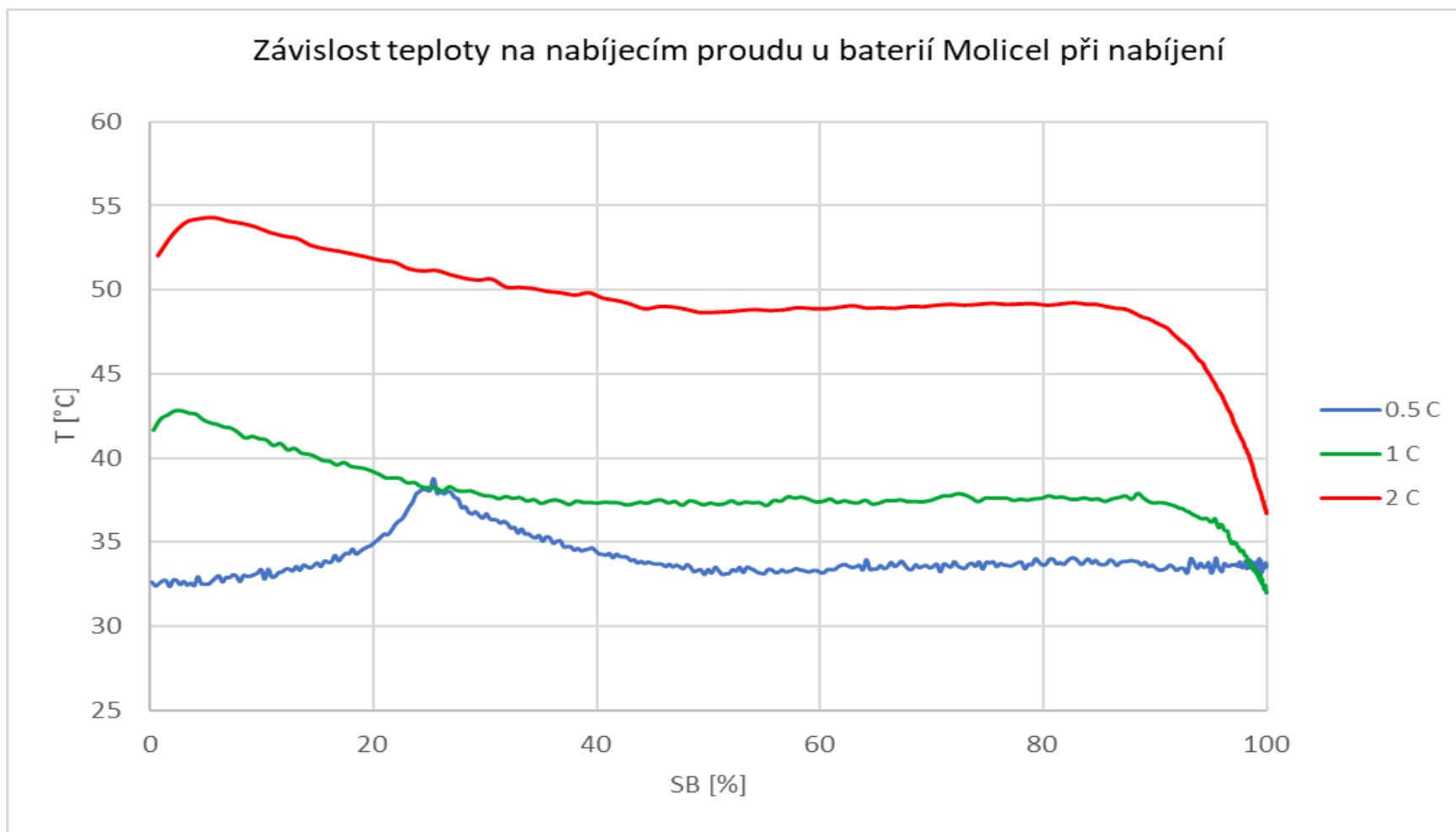
Obr. 4.16 Závislost teploty na hodnotě vybíjecího proudu u baterie Samsung pro různé vybíjecí proudy.



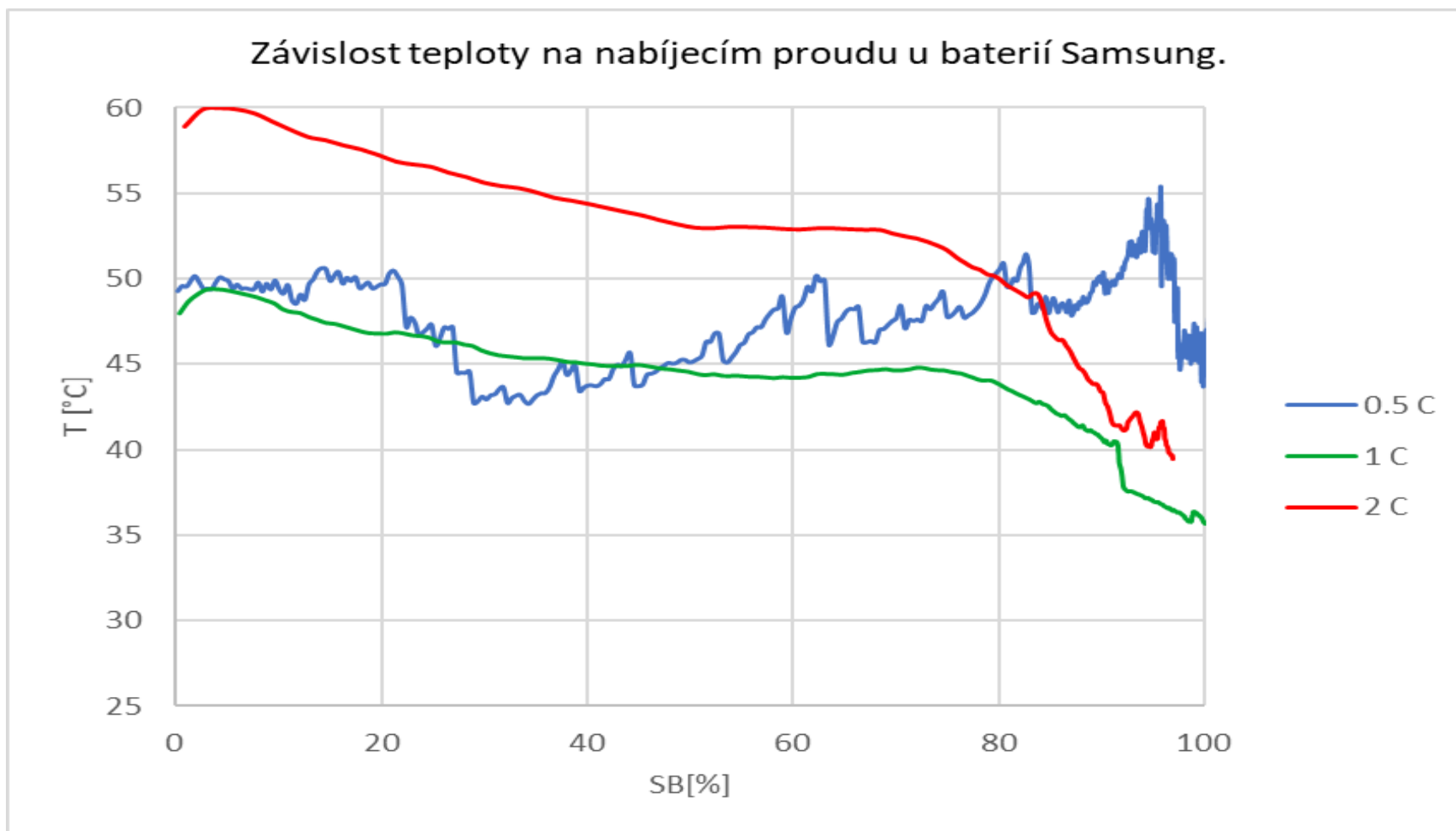
Obr. 4.17 Závislost teploty na hodnotě vybíjecího proudu u baterie Sony pro různé vybíjecí proudy.



Obr. 4.18 Závislost teploty na hodnotě vybíjecího proudu u baterie LG pro různé vybíjecí proudy.

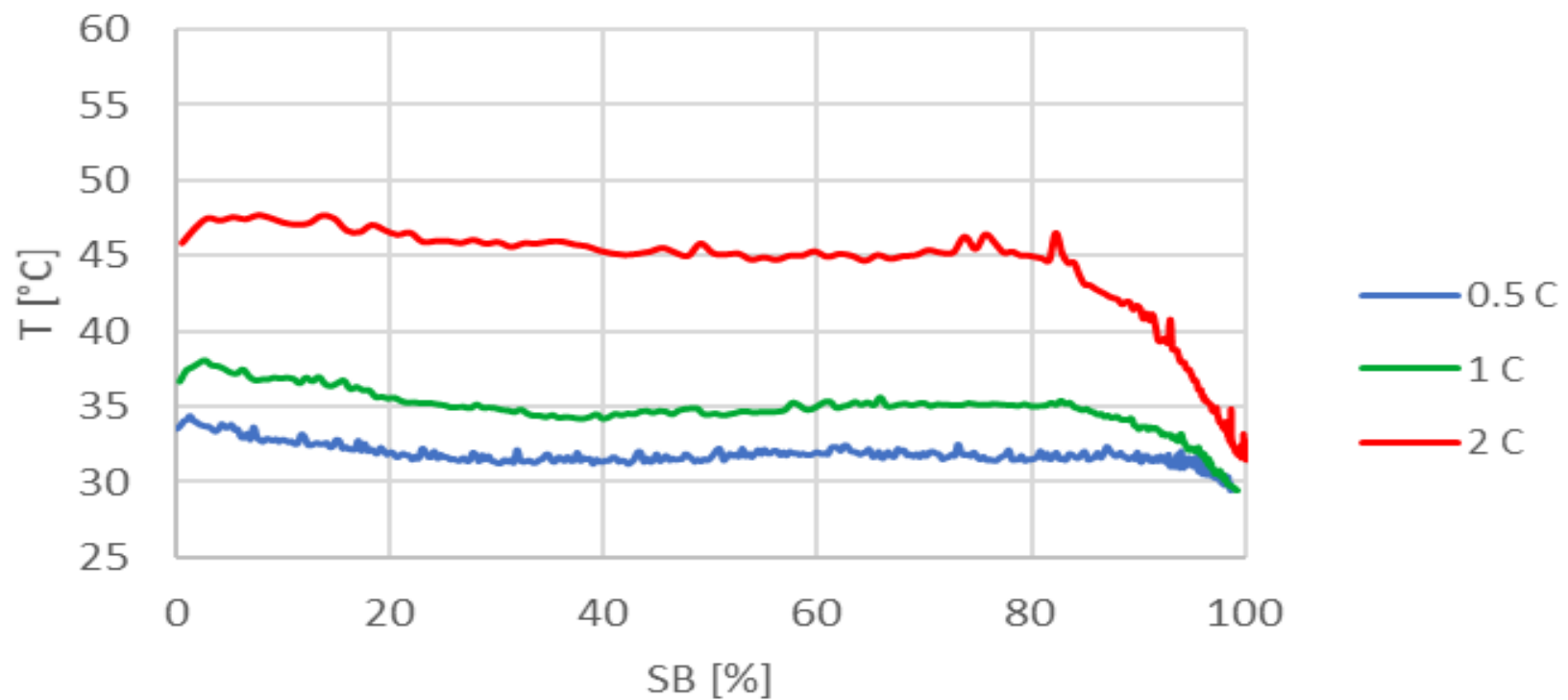


Obr. 4.19 Závislost teploty na hodnotě nabíjecího proudu u baterie Molicel pro různé nabíjecí proudy.

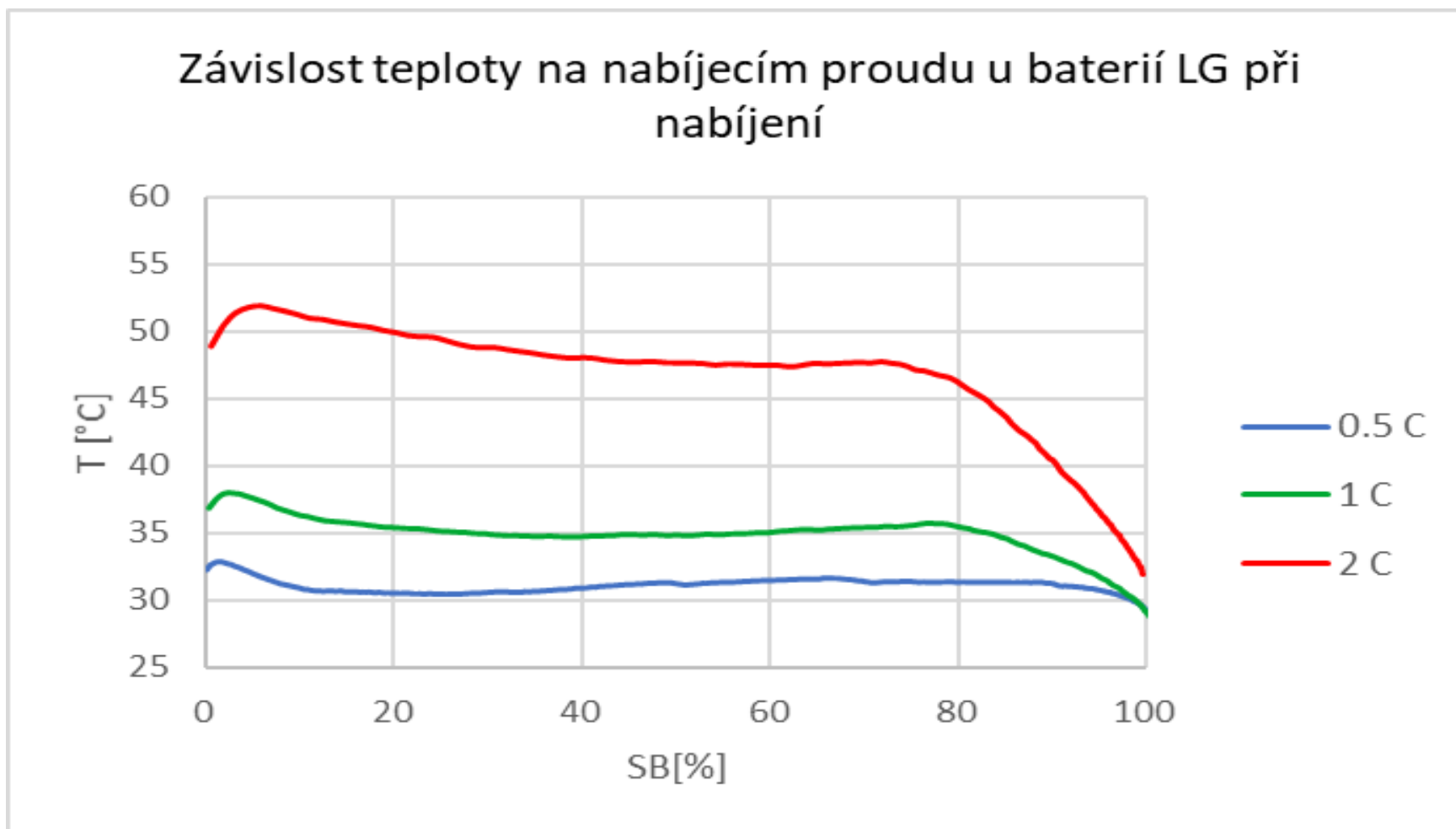


Obr. 4.20 Závislost teploty na hodnotě nabíjecího proudu u baterie Samsung pro různé nabíjecí proudy.

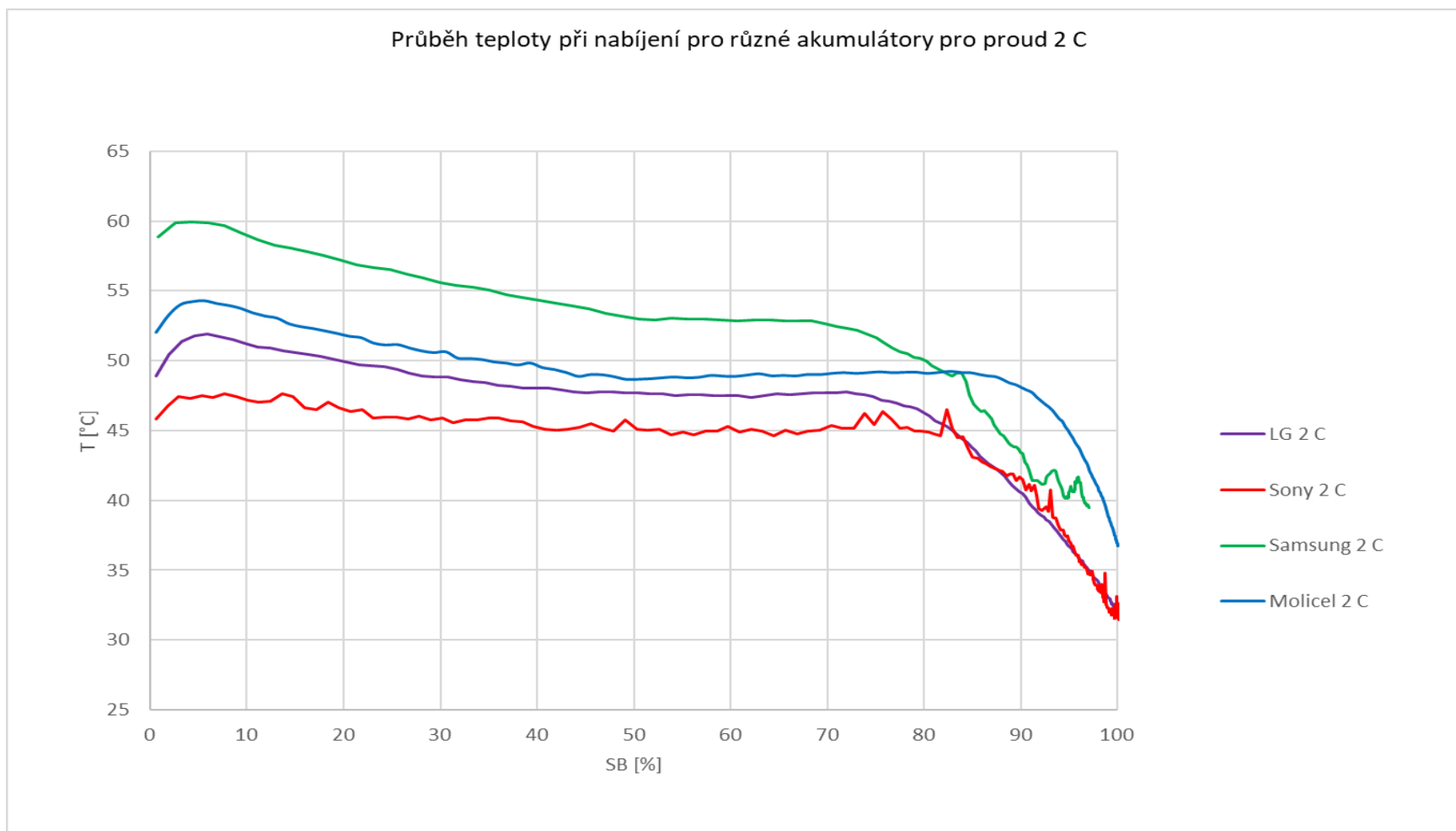
Závislost teploty na nabíjecím proudu u baterií Sony při nabíjení



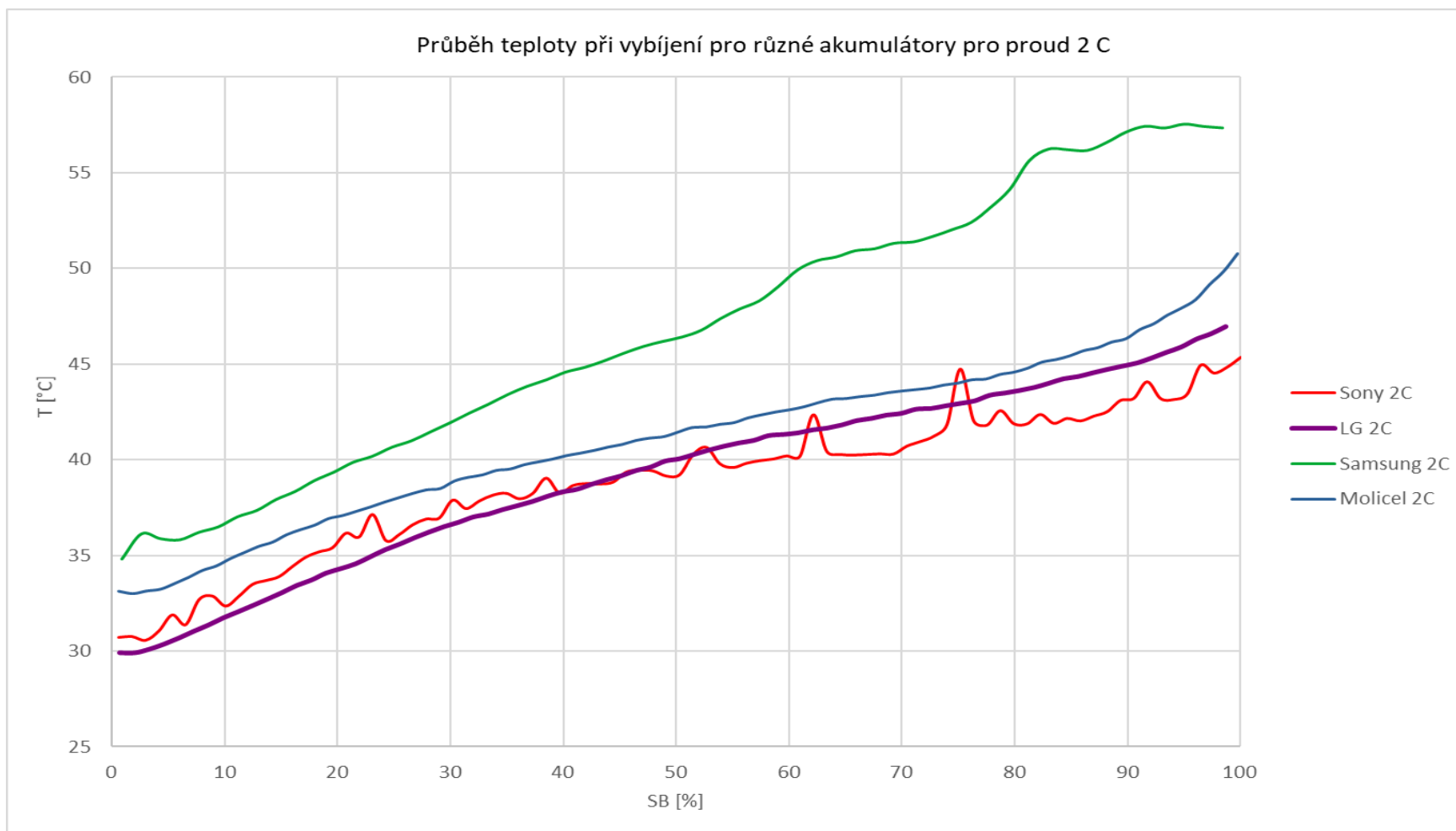
Obr. 4.21 Závislost teploty na hodnotě nabíjecího proudu u baterie Sony pro různé nabíjecí proudy.



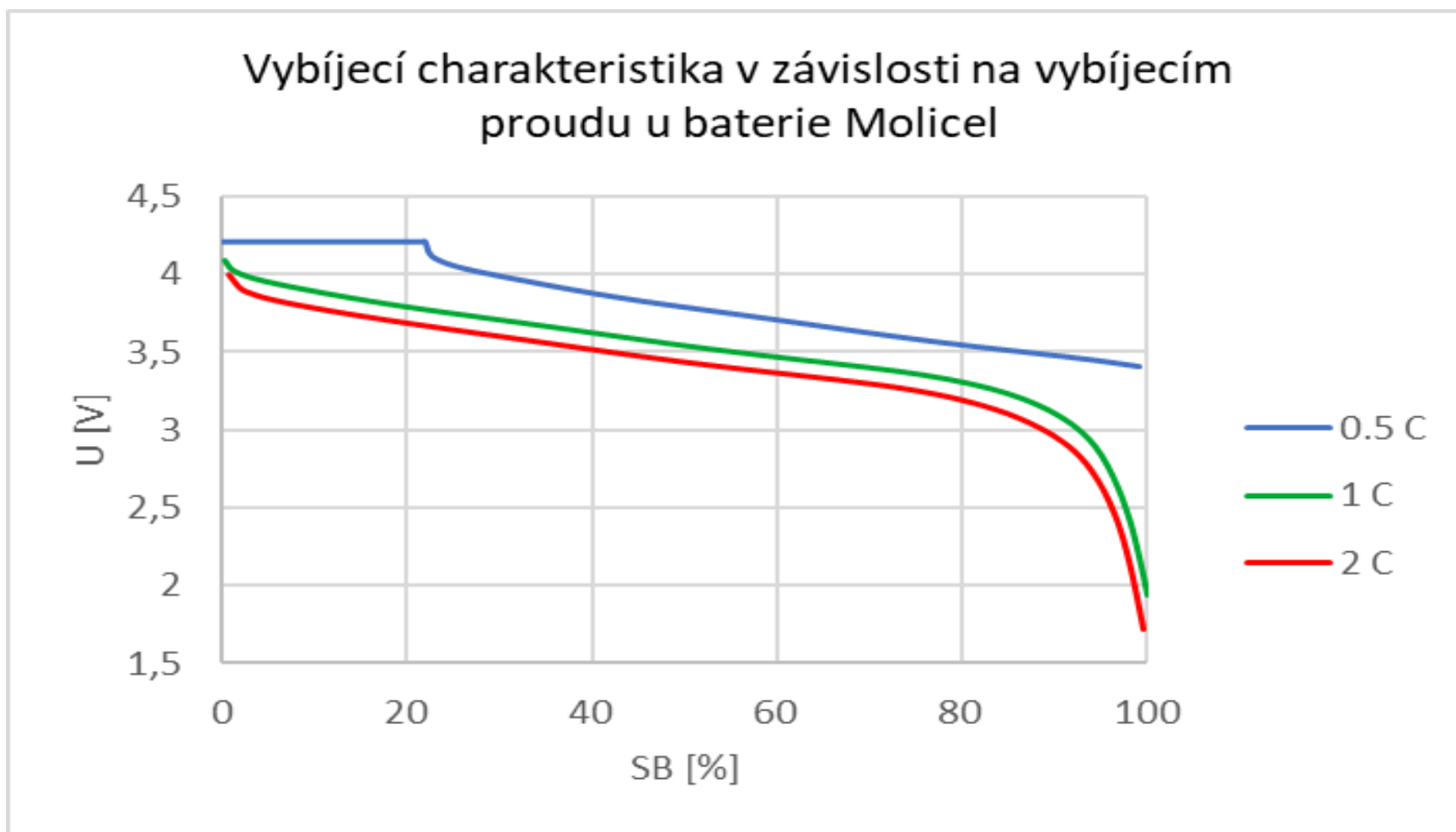
Obr. 4.22 Závislost teploty na hodnotě nabíjecího proudu u baterie LG pro různé nabíjecí proudy.



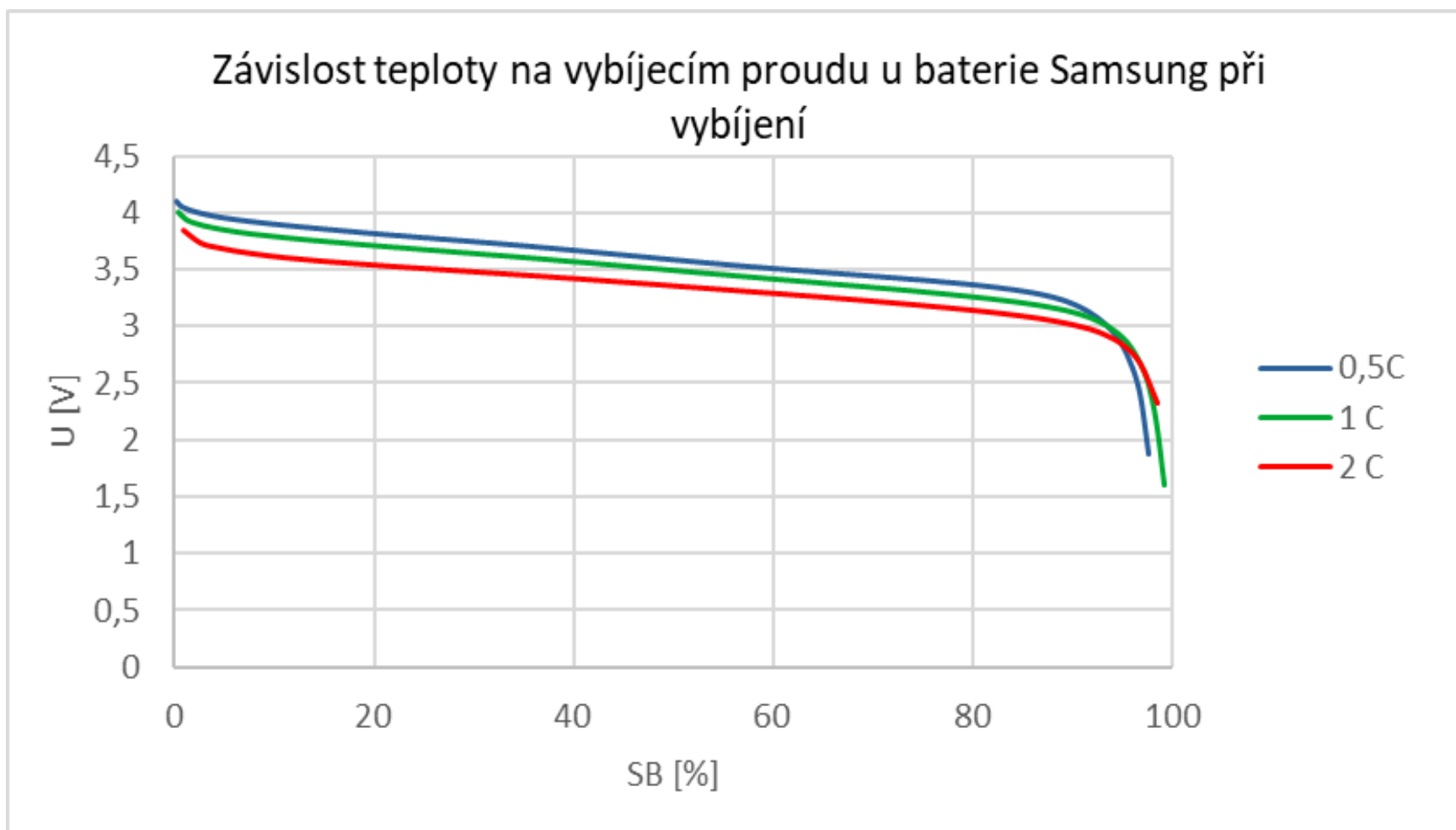
Obr. 4.23 Průběh teploty při nabíjení pro baterie různých výrobců při vybíjecím proudu 2 C.



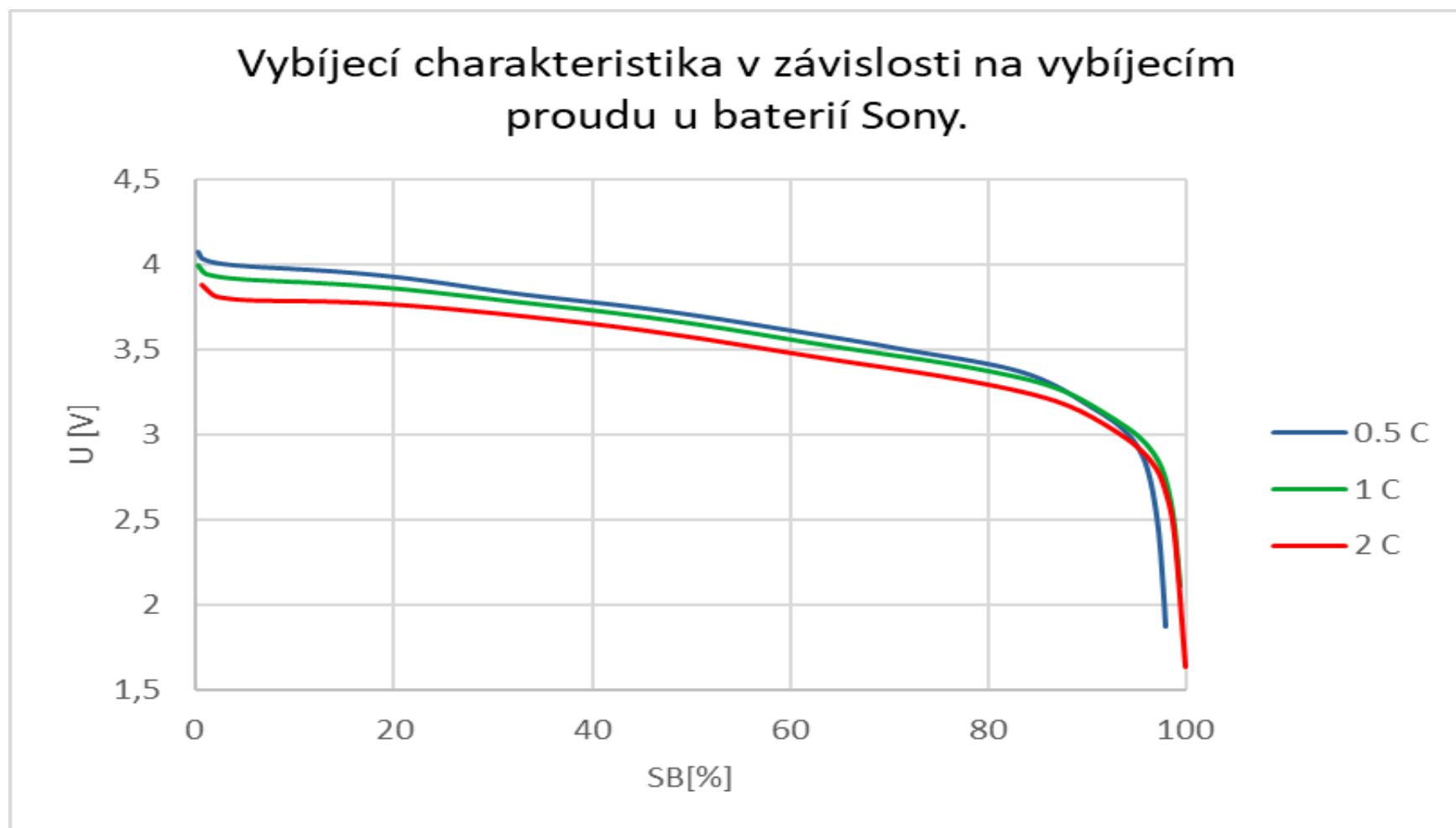
Obr. 4.24 Průběh teploty při vybíjení pro baterie různých výrobců při vybíjecím proudu 2 C.



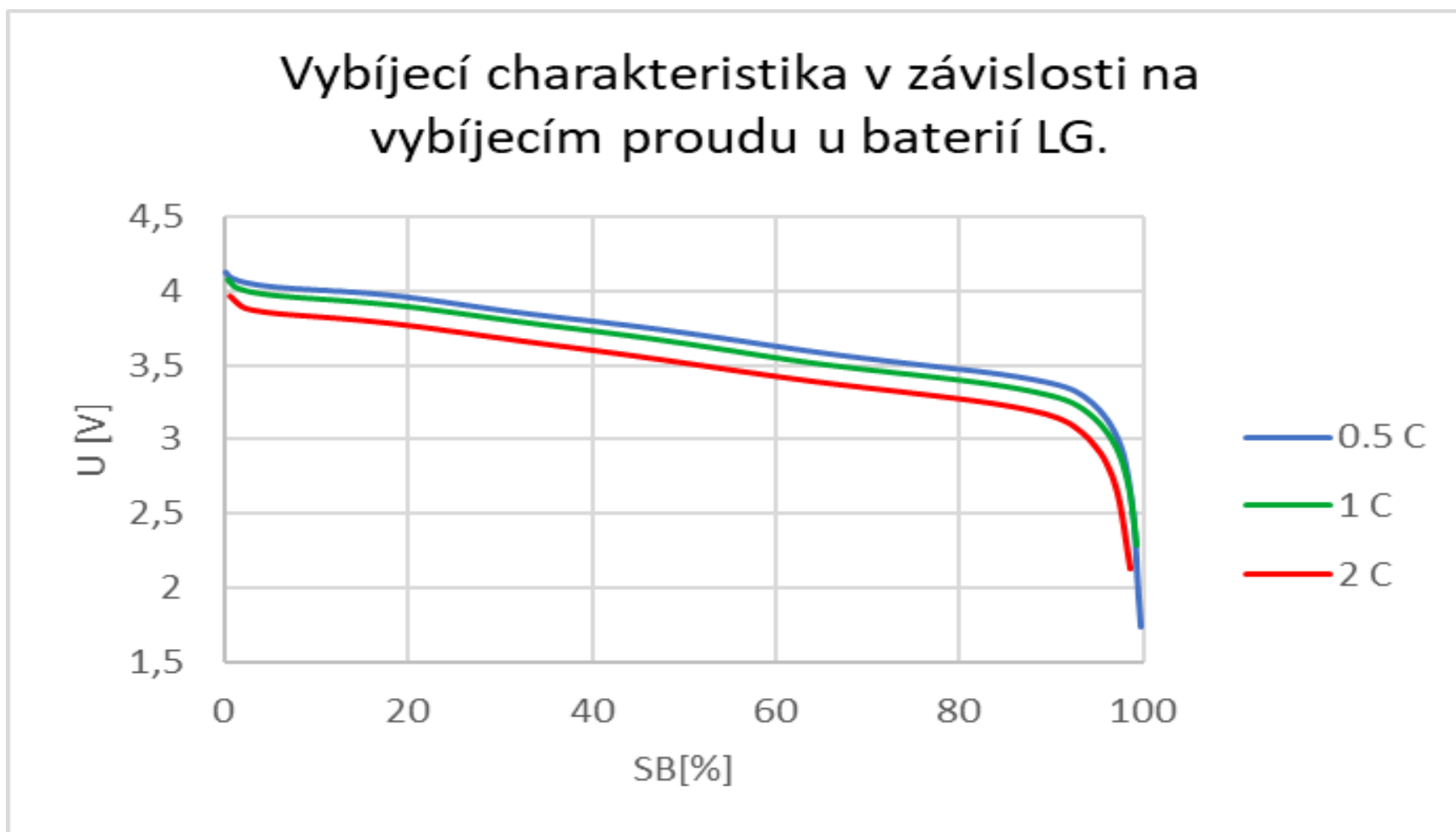
Obr. 4.25 Vybíjecí charakteristika v závislosti na vybíjecím proudu u baterie Molicel.



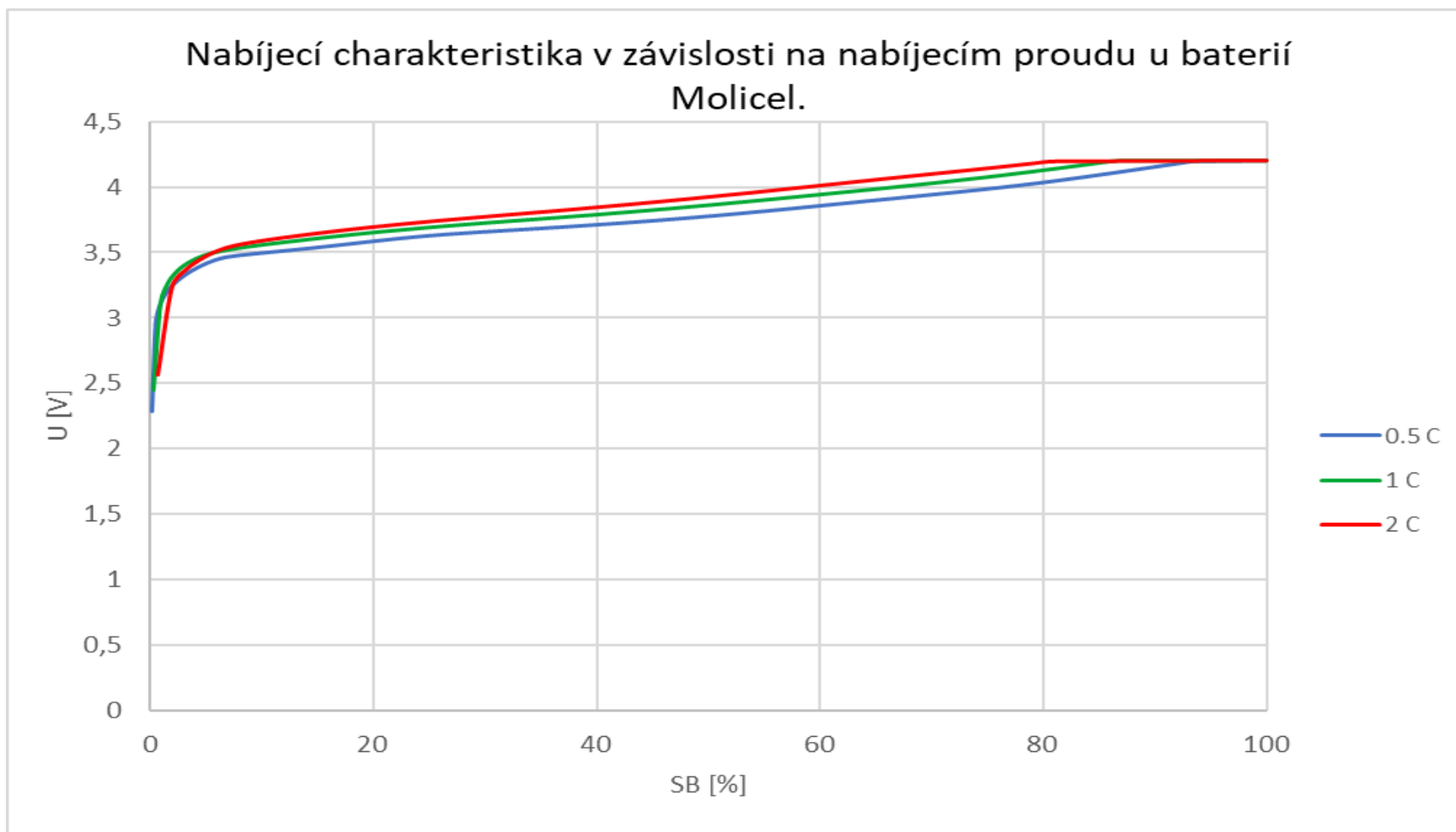
Obr. 4.26 Vybíjecí charakteristika v závislosti na vybíjecím proudu u baterie Samsung.



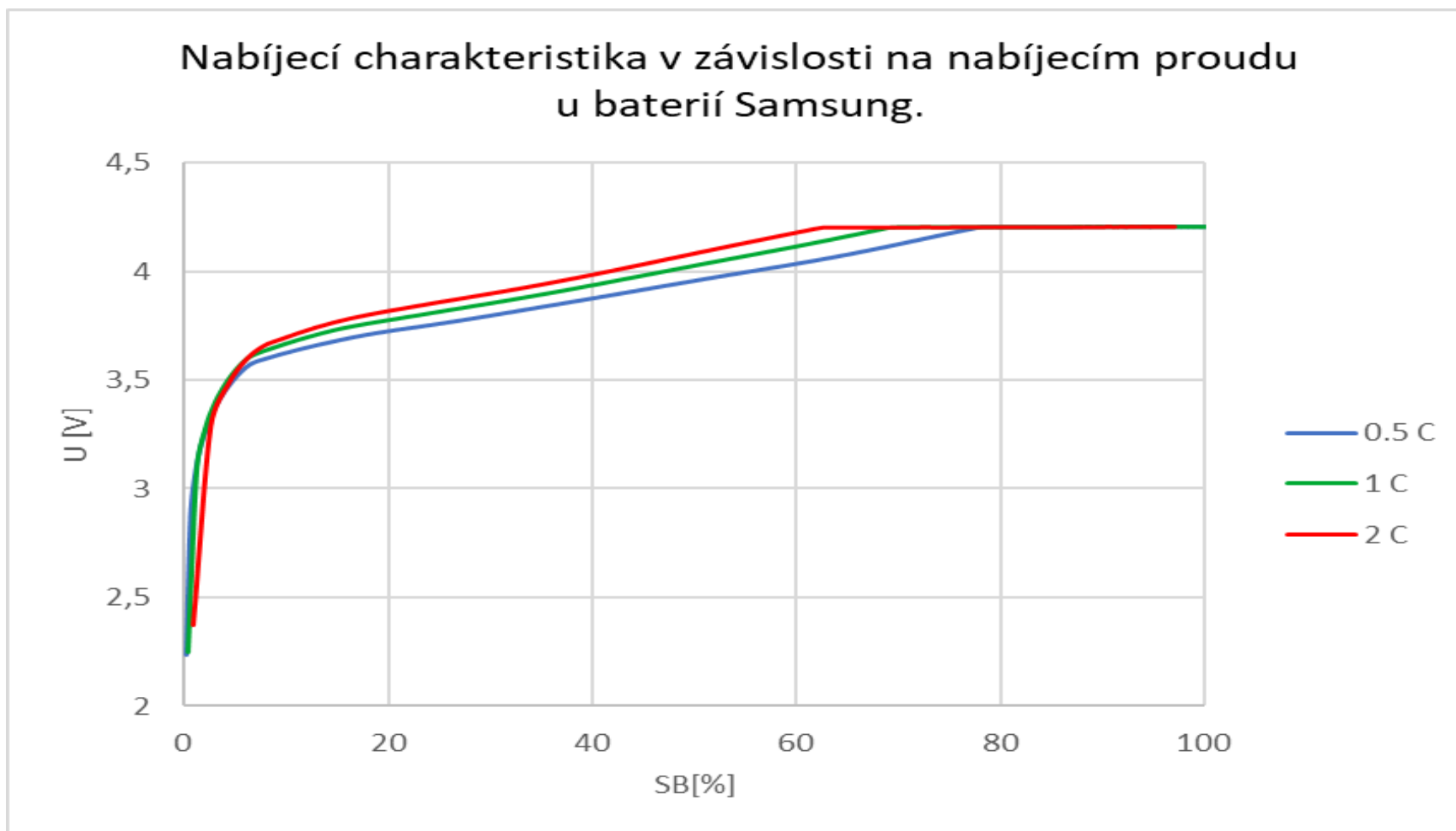
Obr. 4.27 Vybíjecí charakteristika v závislosti na vybíjecím proudu u baterie Sony.



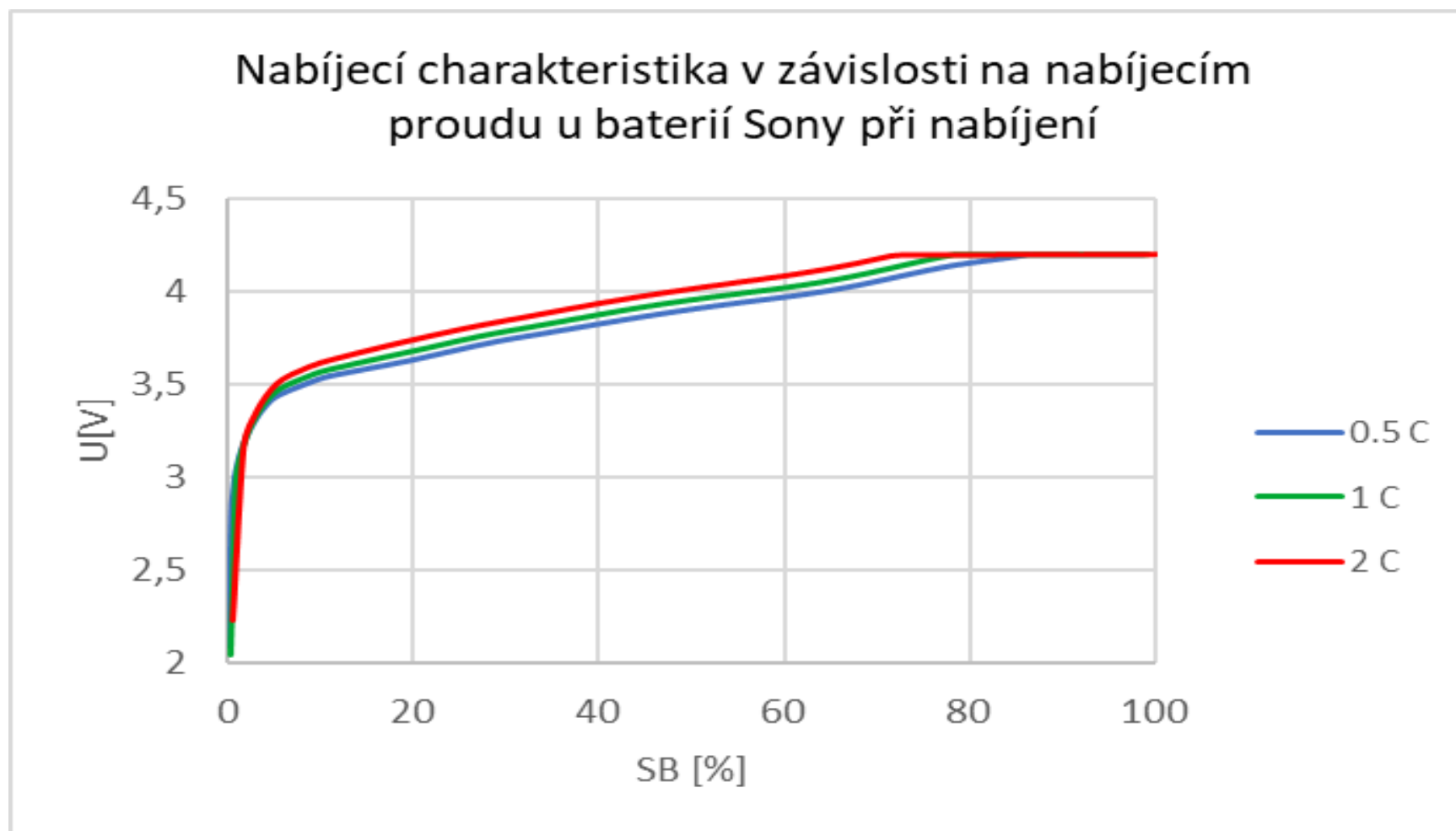
Obr. 4.28 Vybíjecí charakteristika v závislosti na vybíjecím proudu u baterie LG.



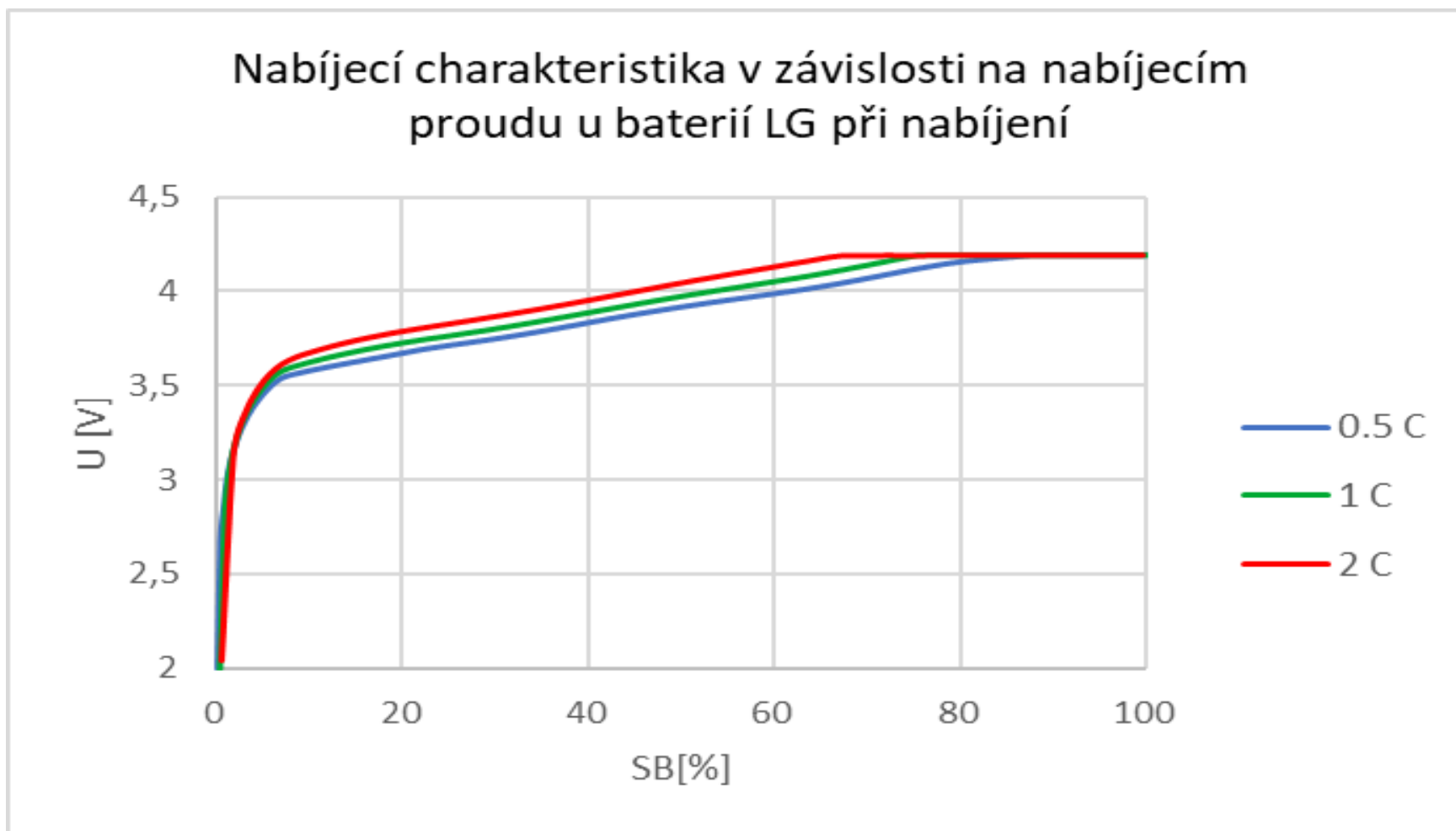
Obr. 4.29 Nabíjecí charakteristika v závislosti na nabíjecím proudu u baterie Molicel.



Obr. 4.30 Nabíjecí charakteristika v závislosti na nabíjecím proudu u baterie Samsung.



Obr. 4.31 Nabíjecí charakteristika v závislosti na nabíjecím proudu u baterie Sony.



Obr. 4.32 Nabíjecí charakteristika v závislosti na nabíjecím proudu u baterie LG.

4.4 Experiment č. 4: ověření vlivu okolní teploty na životnost (pokles kapacity)

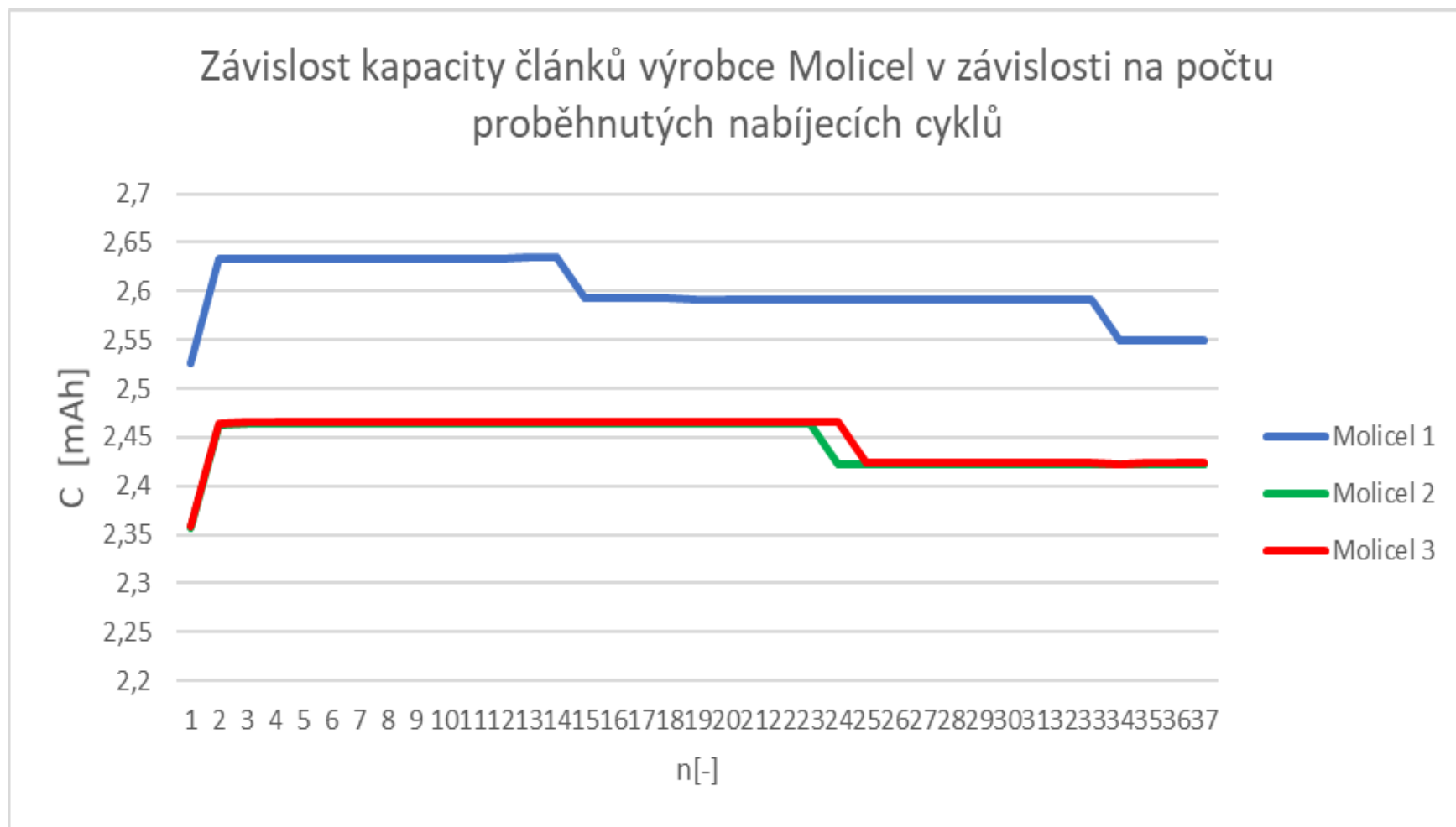
Cílem experimentu bylo otestovat vliv okolní teploty na životnost baterií. Životnost baterií je vyhodnocena dle poklesu kapacity baterií při opakovaném nabíjení a vybíjení při různých teplotách. Postup experimentu je popsán v kapitole 2.1.4. K popisu experimentu je použit také vývojový diagram na Obr. 2.5 a blokové schéma měření zobrazené na Obr 2.7.

Pro jednotlivé články byl při dlouhodobém automatizovaném měření proveden různý počet cyklů (cyklus = nabití článku + vybití článku). Pro vzájemné porovnání článků bylo proto nejprve nutné zvolit, pro jaký počet cyklů budeme vyhodnocovat pokles jejich kapacity. Nejmenší počet cyklů provedených na některém z článků byl 374, proto bylo zvoleno, že bude vyhodnocen pokles kapacity u všech článků těchto výrobců po provedení 374 cyklů. Porovnání článků všech výrobců je přehledně shrnuto v tabulce Tab. 4.5. Největší pokles kapacity, a tedy nejmenší životnost, mají podle testu baterie LG.

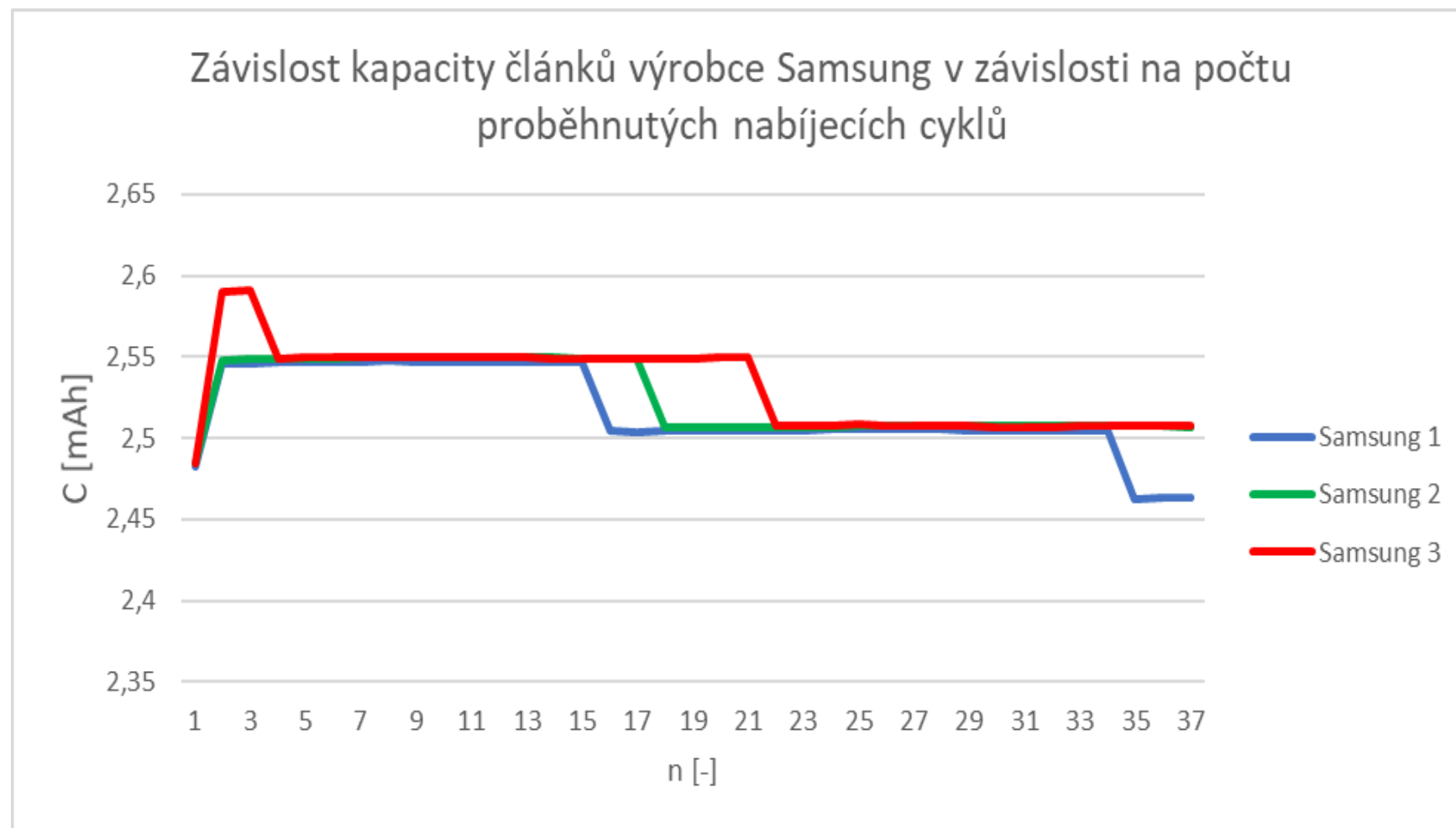
Průběhy poklesu kapacity jsou zobrazeny v grafech na obrázcích Obr. 4.33-4.36. Z grafů i tabulky je zřejmé, že největší pokles kapacity nastal u baterií výrobce Samsung, naproti tomu výrazně nejmenší pokles nastal za 374 cyklů u baterií výrobce Molicel. Pokles u baterií zbývajících dvou výrobců Sony a LG byl podobný. Test byl proveden vždy na třech článcích od daného výrobce. Z grafů lze vypožorovat, že u baterií Sony, Samsung a LG byl pokles kapacity na všech třech článcích téměř totožný, zatímco u baterií Molicel se průběhy u jednoho z článků výrazněji liší, i když největší rozdíl je v počáteční kapacitě baterie, pak už má pokles podobný průběh jako u zbývajících dvou článků tohoto výrobce. Z výsledků je tedy zřejmé, že nejlepší životnost budou patrně mít baterie Molicel, a budou tedy vhodnější pro dlouhodobější využívání.

Tab. 4.5 Pokles kapacity po 38 a 374 cyklech nabíjení.

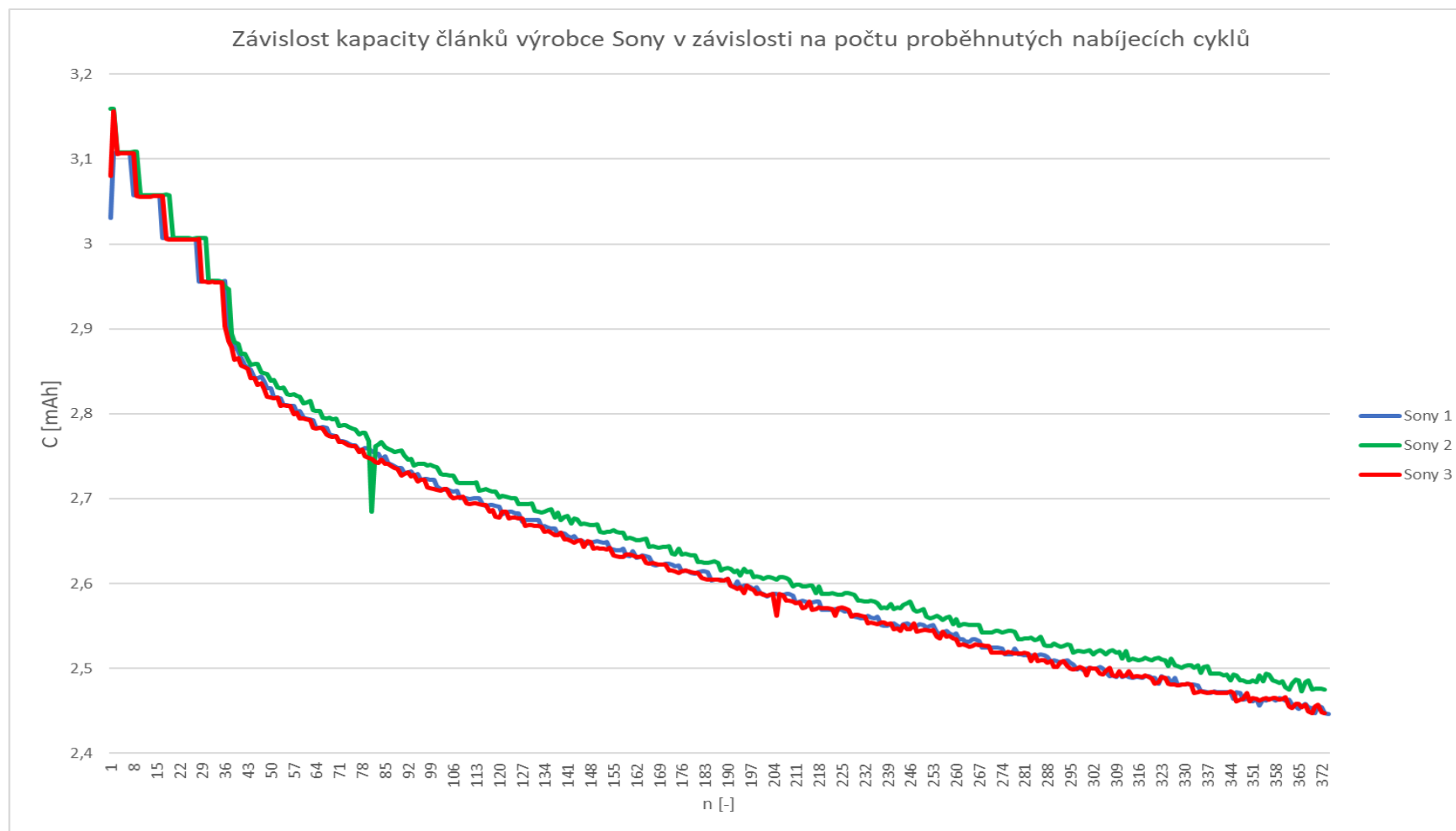
Typ článku	374 cyklů	
	Pokles kapacity [Ah]	Pokles kapacity [%]
Sony (US18650VTC6)	0,58	21,78
LG (INR18650HG2, 3Ah)	0,67	25,05
Molicel (INR-18650A)	0,22	9,00
Samsung (INR18650-25R)	0,77	30,3



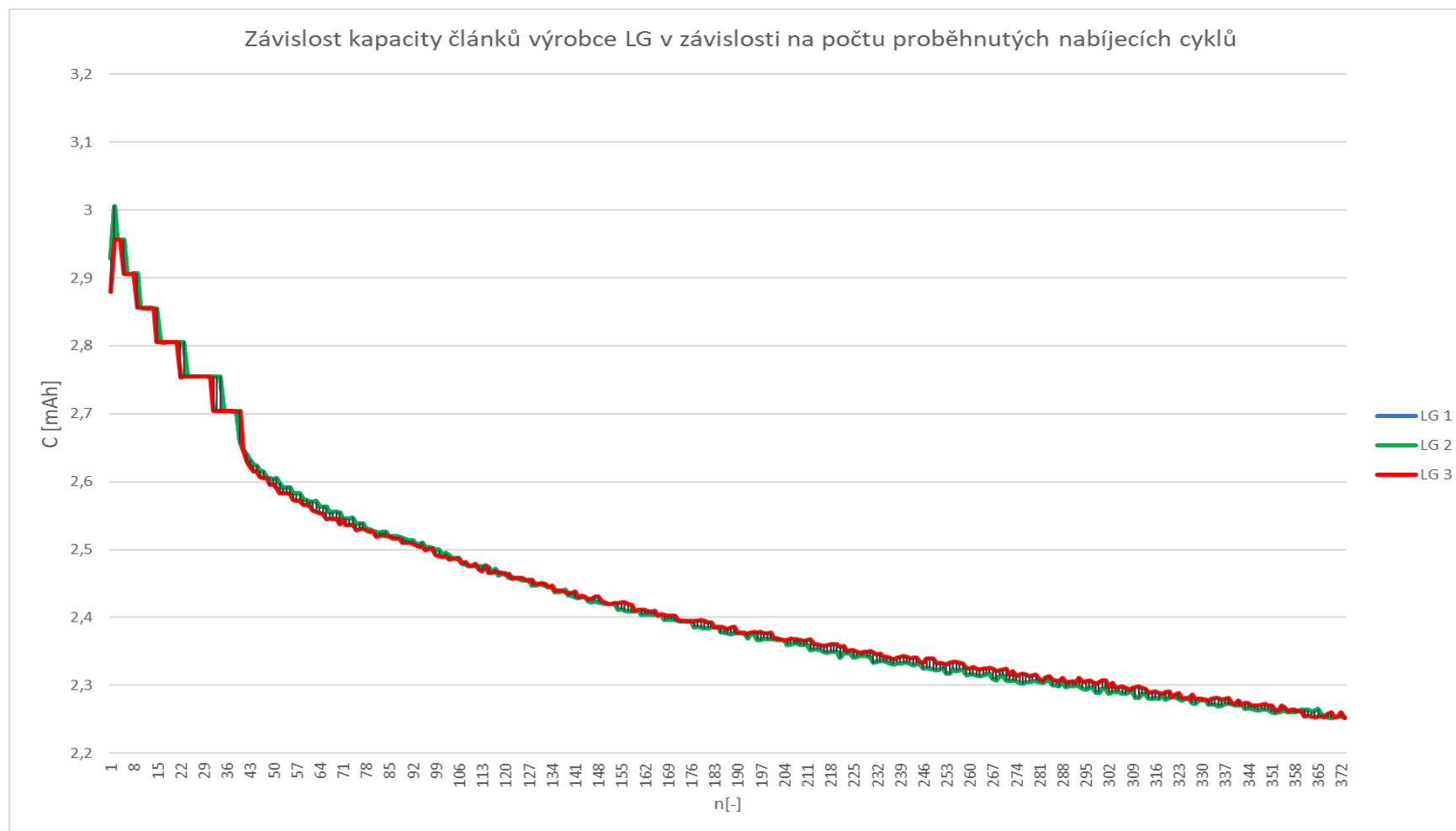
Obr. 4.33 Závislost kapacity článků výrobce Molicel v závislosti na počtu proběhnutých nabíjecích cyklů.



Obr. 4.34 Závislost kapacity článků výrobce Samsung v závislosti na počtu proběhnutých nabíjecích cyklů.



Obr. 4.35 Závislost kapacity článků výrobce Sony v závislosti na počtu proběhnutých nabíjecích cyklů.



Obr. 4.36 Závislost kapacity článků výrobce LG v závislosti na počtu proběhnutých nabíjecích cyklů.

5 ZÁVĚR

V rámci experimentální části byla navštívena firma, která poskytl Li-ion články, a také byly popsány experimenty. V rámci diplomové práce byly provedeny experimenty s využitím čtyř různých lithium-iontových akumulátorů čtyř výrobců: Molicel (INR-18650A; 2,5Ah), Samsung (INR18650-25R; 2,5Ah), Sony (US18650VTC6; 3Ah), LG (INR18650HG2; 3Ah). Průběh experimentů je popsán v kapitole 2, a to včetně blokových a vývojových schémat. V následující kapitole je stručně popsána příprava samotných experimentů a experimentální pracoviště.

Získané výsledky jsou zejména ve formě grafů prezentovány v kapitole 4. Získané výsledky jsou vyhodnoceny a hlavně jsou porovnávány vlastnosti jednotlivých akumulátorů. Některé důležité výsledky jsou v této kapitole shrnuty formou tabulek.

Provedený experiment lze rozdělit do čtyř částí. První z experimentů slouží k ověření funkčních parametrů akumulátorů. Získané výsledky byly porovnány s údaji výrobce akumulátorů v datasheetu. Za stěžejní parametr lze považovat kapacitu akumulátoru. Naměřené hodnoty kapacit pro všech dvanáct použitých akumulátorů jsou uvedeny v tabulce Tab. 4.2 v kapitole 4.1. Největší zjištěná odchylka od údajů výrobce byla zjištěna u akumulátoru značky Molicel a to 1,5 %, což považuji za uspokojivou odchylku. V tomto experimentu jako v jediném byla neměnná okolní teplota i velikost použitého nabíjecího a vybíjecího proudu. Největší rozdíl naměřených a teoretických charakteristik byl zjištěn u akumulátoru výrobce LG.

Následující experiment se zabýval testováním funkčních parametrů akumulátorů při různých teplotách. Články byly umístěny v pídce s regulovatelnou teplotou, která byla nastavována postupně na teploty: 45, 60, 75 °C. Nabíjecí proud nebyl v tomto experimentu měněn. Sledovaným výstupem v tomto experimentu jsou nabíjecí a vybíjecí charakteristiky. Z grafů zobrazených v kapitole 4.2 vyplývají dvě skutečnosti. První z nich je fakt, že okolní teplota v použitém rozsahu neměla výraznější vliv na nabíjecí a vybíjecí charakteristiky. Druhou skutečností je tedy výstup experimentu, že všechny akumulátory jsou z pohledu použitelnosti v prostředích s různou teplotou srovnatelné. Pokud to bylo možné, byly průběhy zejména vybíjecí charakteristiky porovnány s průběhy, které deklaruje výrobce (značky Molicel a Sony) a nebyly nalezeny odchylky od těchto průběhů. Vedlejším sledovaným parametrem v tomto experimentu byla změna kapacity při opakovaném nabíjení při různých teplotách. Akumulátory byly nabíjeny opakovaně v 8 cyklech. Výsledky experimentu jsou shrnuty v tabulce Tab. 4.3. Největší úbytek kapacity za 8 cyklů při různých teplotách nastal při teplotě 75 °C u baterií Samsung.

Ve třetím experimentu bylo zkoumáno zahřívání akumulátorů při použití různých nabíjecích a vybíjecích proudů. V tomto experimentu byla stabilní teplota, ve které byly akumulátory umístěny, a měněny nabíjecí proudy. Sledovaným výstupem byla změna teploty během nabíjení a vybíjení. Nejcitlivější na velikost nabíjecího/vybíjecího proudu z pohledu největšího rozdílu teplot při různých prouděch je dle výsledků baterie firmy Molicel, a to s rozdílem 18 °C. Naopak nejmenší citlivost na změnu velikosti použitých proudů vykazoval akumulátor firmy Samsung, u kterého byl rozdíl maximálních hodnot teploty při použití různých proudů cca 10 °C. Největší

nárůst teploty během jednoho vybíjecího cyklu vykazuje akumulátor značky Samsung,

Poslední experiment zkoumal dlouhodobý vliv vybíjení a nabíjení na kapacitu. U baterii výrobců Sony a LG byl pokles kapacity výrazně vyšší než u akumulátorů výrobců Molicel a Samsung. Baterie Samsung a Molicel jsou tedy vhodnější pro dlouhodobé použití. Při porovnání výsledku s datasheety výrobců je možné udělat následující závěry. Po 30 cyklech kapacita baterie Molicel klesla přibližně o 3,2 %, což odpovídá grafu v datasheetu, z kterého jde vyčíst pokles okolo tří procent po daném počtu cyklů. U baterií Sony byl měřen pokles kapacity při vybíjecím proudu 2,5 A. V datasheetu je tato charakteristika měřena při vybíjecím proudu 7,5 A a 15 A. Naměřili jsme pokles kapacity po 300 cyklech o 19,6 %, což odpovídá poklesu, který výrobce udává při daném počtu cyklů při použití nabíjecího proudu 7,5 A. daný fakt vytváří předpoklad, že při použití vybíjecího proudu 7,5 A by kapacita klesla rychleji, než udává výrobce. Výrobce baterií LG udává maximální pokles kapacity o 30 % po 300 vybíjecích cyklech při vybíjecím proudu 10 A. V našem experimentu byl použitý vybíjecí proud byl 2,5 A a kapacita klesla po 300 cyklech o 23,65 %. Pokles kapacity tedy splňuje tvrzení výrobce, není ovšem zcela jisté o kolik strmější by byl pokles kapacity při vyšší vybíjecích prouděch, při kterých výrobce daný pokles garantuje. Pokles kapacity u baterie Samsung byl po 38 cyklech 3,27 %. V datasheetu je uveden maximální pokles o 40 % během 250 cyklů, což by pravděpodobně bylo splněno. Z grafu, který výrobce udává, byl odečten pokles po 30 cyklech okolo námi naměřených 2,5 %.

Cílem diplomové práce bylo experimentálně otestovat využitelnost akumulátorů různých výrobců při jejich vystavení různým teplotám a při použití různých nabíjecích a vybíjecích proudů v rozsahu 1,25 A až 5 A (0,5 C až 2 C). Z pohledu životnosti baterie (poklesu kapacity vlivem opakovaného nabíjení a vybíjení) se jako nejvýhodnější jeví použití dvou typů baterií (Molicel INR-18650A a Samsung INR18650-25R) s nižší kapacitou, kde byl pokles kapacity menší. Z pohledu využití testovaných akumulátorů v prostorech s vyšší teplotou se dle experimentu jeví všechny baterie srovnatelné.

LITERATURA

- [1] SCROSATI, Bruno. History of lithium batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry* [online]. 2011, 15(7-8), 1623-1630 [cit. 2018-10-10]. DOI: 10.1007/s10008-011-1386-8. ISSN 1432-8488. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10008-011-1386-8>LINDEN, David a Thomas B REDDY. Handbook of batteries. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 2002, 1 v. (various pagings). ISBN 00-713-5978-8.
- [2] KAZDA, T. Li-Ion akumulátory a jejich další perspektiva. In 38. *Nekonvenční zdroje elektrické energie*. 1. Hustopeče: Česká elektrotechnická společnost, 2017. s. 40-43. ISBN: 978-80-02-02725-6.
- [3] WHITTINGHAM, M. S. Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry. *Science* [online]. 1976, 192(4244), 1126-1127 [cit. 2018-10-10]. DOI: 10.1126/science.192.4244.1126. ISSN 0036-8075. Dostupné z: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.192.4244.1126>
- [4] FLETCHER, Seth. *Bottled lightning: superbatteries, electric cars, and the new lithium economy*. New York: Hill and Wang, 2011. ISBN 0809030535.
- [5] XXIV.—On chemical analysis by spectrum-observations. *Q. J. Chem. Soc* [online]. 1861, 13(3), 270-289 [cit. 2018-10-10]. DOI: 10.1039/QJ8611300270. ISSN 1743-6893. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=QJ8611300270>
- [6] HELLER, Adam. *Electrochemical Cell*. Spojené státy americké. US3922174A. Uděleno 1975-11-25.
- [7] MIZUSHIMA, K., P.C. JONES, P.J. WISEMAN a J.B. GOODENOUGH. Li_xCoO_2 (*Materials Research Bulletin* [online]. 1980, 15(6), 783-789 [cit. 2018-10-10]. DOI: 10.1016/0025-5408(80)90012-4. ISSN 00255408. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0025540880900124>
- [8] GODSHALL, N. Lithium transport in ternary lithium-copper-oxygen cathode materials. *Solid State Ionics* [online]. 1986, 18-19, 788-793 [cit. 2018-10-10]. DOI: 10.1016/0167-2738(86)90263-8. ISSN 01672738. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0167273886902638>
- [9] YAZAMI, R. a Ph. TOUZAIN. A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators. *Journal of Power Sources* [online]. 1983, 9(3), 365-371 [cit. 2018-10-12]. DOI: 10.1016/0378-7753(83)87040-2. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0378775383870402>
- [10] NAZRI, Gholamabbas a G. PISTOIA. *Lithium batteries: science and technology*. Boston: Kluwer Academic Publishers, c2004. ISBN 978-1402076282.
- [11] ASAHI CHEMICAL IND. *Secondary battery*. Yoshino AKIRA, Sanechika KENICHI a Nakajima TAKAYUKI Japonsko. US4668595 (A). Uděleno 1987-05-26.
- [12] MANTHIRAM, A. a J.B. GOODENOUGH. Lithium insertion into $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ frameworks. *Journal of Power Sources* [online]. 1989, 26(3-4), 403-408 [cit. 2018-10-12]. DOI: 10.1016/0378-7753(89)80153-3. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0378775389801533>
- [13] *Keywords to understanding Sony Energy Devices* [online]. [cit. 2018-10-12]. Dostupné z: <https://web.archive.org/web/20160304224245/http://www.sonyenergy-devices.co.jp/en/keyword/>

- [14] 3M INNOVATIVE PROPERTIES CO. *Cathode compositions for lithium-ion batteries*. Zhonghua LU, Jeffrey DAHN. Spojené státy americké. US6964828B2. Uděleno 2001-04-27.
- [15] CHUNG, Sung-Yoon, Jason T. BLOKING a Yet-Ming CHIANG. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes. *Nature Materials* [online]. 2002, 1(2), 123-128 [cit. 2018-10-15]. DOI: 10.1038/nmat732. ISSN 1476-1122. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/nmat732>
- [16] In search of the perfect battery. *The Economist* [online]. The Economist Group Limited, 2008 [cit. 2018-10-15]. Dostupné z: <https://www.economist.com/technology-quarterly/2008/03/06/in-search-of-the-perfect-battery>
- [17] NAYAK, Sanjay K, Smita MOHANTY a Lakshmi UNNIKRISHNAN. *Trends and applications in advanced polymeric materials*. Hoboken, NJ: John Wiley, 2017. ISBN 9781119364788.
- [18] MITCHELL, Harrison, Ferdinand MAUBREY, Sam HARDY a Nicholas GARRETT. The Battery Revolution: Balancing Progress with Supply Chain Risk. *RCS Global* [online]. [cit. 2018-10-15]. Dostupné z: <https://www.rcsglobal.com/wp-content/uploads/rcs/pdfs/RCS-Global-The-battery-revolution>.
- [19] Li-ion battery material market review and forecasts 2012-2025. Shmuel De-Leon Energy [online]. Israeli: avicenne, 2013 [cit. 2018-10-15]. Dostupné z: <http://www.sdle.co.il/AllSites/810/Assets/c%20pillot-avicenne.pdfpdf>
- [20] The Rechargeable Battery Market and Main Trends 2016-2025. Shmuel De-Leon Energy. USA: avicenne, 2017 [cit. 2018-10-15]. Dostupné z: http://www.avicenne.com/pdf/The%20Rechargeable%20Battery%20Market%20and%20Main%20Trends%202016-2025_C%20Pillot_M%20Sanders_September%202017.pdf
- [21] Global Lithium Report. *Macquarie Research* [online]. 2017 [cit. 2018-10-15]. Dostupné z: www.macquarieresearch.com
- [22] Lithium-Ion Battery Market Overview. *Variant Market Research* [online]. [cit. 2018-10-15]. Dostupné z: <https://www.variantmarketresearch.com/report-categories/semiconductor-electronics/lithium-ion-battery-market>
- [23] TICHÝ, Jiří. Lithiové akumulátory: Přehled základních typů a jejich vlastností. *Tzbinfo* [online]. VUT Brno, 2015 [cit. 2018-11-10]. Dostupné z: <https://oze.tzb-info.cz/akumulace-elektriny/13612-lithiove-akumulatory>
- [24] POOLE, Ian. Lithium Ion Battery Advantages & Disadvantages. *Radio Electronics* [online]. 2011 [cit. 2018-11-10]. Dostupné z: <https://www.radio-electronics.com/info/power-management/battery-technology/lithium-ion-battery-advantages-disadvantages.php>
- [25] VOELKER, Paul. *Trace Degradation Analysis of Lithium-Ion Battery Components* [online]. 2014 [cit. 2018-11-01]. Dostupné z: <https://www.rdmag.com/article/2014/04/trace-degradation-analysis-lithium-ion-battery-components>
- [26] DOUGHTY, Daniel. *Vehicle Battery Safety Roadmap Guidance* [online]. 2012 [cit. 2018-11-01]. Dostupné z: <https://www.nrel.gov/docs/fy13osti/54404.pdf>
- [27] JOST, Kevin. *CPI takes new direction on Li-ion batteries* [online]. [cit. 2018-11-01]. Dostupné z: <https://web.archive.org/web/20080414071653/http://www.aei-online.org/automag/techbriefs/10-2006/1-114-10-16.pdf>
- [28] KRIŠTOF, Petr. *Kladné elektrody pro lithno-iontové akumulátory na bázi LiCoO₂* [online]. Brno, 2013 [cit. 2018-11-20]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=68125. Diplomová práce. VUT FEKT.

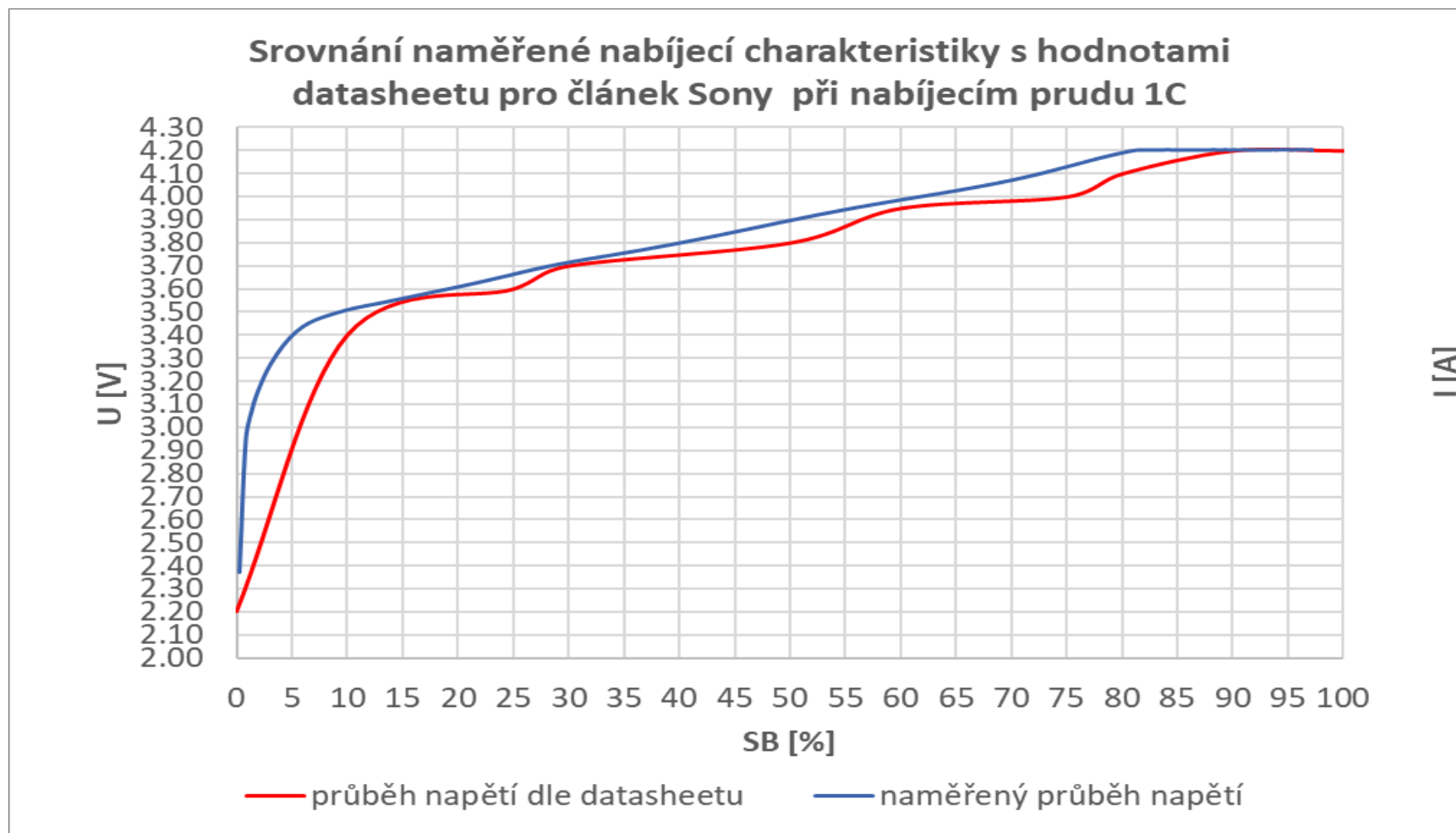
- [29] THACKERAY, Michael M. Manganese oxides for lithium batteries. *Progress in Solid State Chemistry* [online]. 1997, **25**(1-2), 1-71 [cit. 2018-11-01]. DOI: 10.1016/S0079-6786(97)81003-5. ISSN 00796786. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079678697810035>
- [30] Chan, C., Sun, L., Liang, R., & Wang, Q. 2007. Current Status and Future of Energy Storage System for EV. *23rd Int. Battery, Hybrid and Fuel Cell Electric Vehicle Sym. & Exh.(EVS-23), Anaheim*, 2-5.
- [31] EFTEKHARI, Ali. LiFePO₄/C nanocomposites for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* [online]. 2017, **343**, 395-411 [cit. 2018-11-01]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.01.080. ISSN 03787753. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775317300915>
- [32] HLADÍK, Jan. Monitorovací a ochranný systém baterií. Brno, 2018, 69 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav výkonové elektrotechniky a elektroniky. Vedoucí práce: Ing. Jan Knobloch, Ph.D.
- [33] LIBICH, J., ČECH, O., SEDLAŘÍKOVÁ, M., VONDRÁK, J.: *33. Nekonenční zdroje elektrické energie: Perspektivní materiály pro negativní elektrody lithno-iontových článků*. Česká elektrotechnická společnost Praha, VUT v Brně. Hrotonovce: NZEE, 2012. ISBN 978-80-02-02372-2.
- [34] BU-205: Types of Lithium-ion. *Battery University* [online]. [cit. 2018-12-10]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/index.php/learn/article/types_of_lithium_ion
- [35] PURANIK, Ishaan. *Evaluation of Battery Performance in MMC based BESS* [online]. USA, 2018 [cit. 2018-11-01]. Dostupné z: https://repository.asu.edu/attachments/201300/content/Puranik_asu_0010N_17919.pdf. Disertační práce. Arizona State University.
- [36] ŠIMÍČEK, Pavel. *Vývoj baterií přenosných počítačů* [online]. [cit. 2018-12-02]. Dostupné z: <http://www.fi.muni.cz/usr/jkucera/pv109/2005/xsimicek.htm>
- [37] YUKSEL, Tugre. *Quantification of Temperature Implications and Investigation of Battery Design Options for Electrified Vehicles* [online]. USA, 2015 [cit. 2018-11-01]. Dostupné z: <https://pdfs.semanticscholar.org/f443/04aa604f44fb5d6f3b959cf4564f3c9849aa.pdf>. Disertační práce. Carnegie Mellon University.
- [38] *Interkalační sloučeniny* [online]. [cit. 2018-12-10]. Dostupné z: <https://fcht.upce.cz/fcht/slchpl/vyzkum/interkalacni.html>
- [39] HAYNER, Cary M., Xin ZHAO a Harold H. KUNG. Materials for Rechargeable Lithium-Ion Batteries. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering* [online]. 2012, 3(1), 445-471 [cit. 2018-11-05]. DOI: 10.1146/annurev-chembioeng-062011-081024. ISSN 1947-5438. Dostupné z: <http://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev-chembioeng-062011-081024>
- [40] NORDTH, Tim. *Lithium titanate as anode material in lithiumion batteries: A surface study* [online]. Švédsko [cit. 2018-11-06]. Dostupné z: <https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:873630/FULLTEXT01.pdf>. Licentiate thesis. Uppsala University.
- [41] *Category : LTO Batteries* [online]. [cit. 2018-11-06]. Dostupné z: <https://www.batteryspace.com/Lithium-Titanate-Battery.aspx>
- [42] XU, Kang. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chemical Reviews* [online]. 2004, **104**(10), 4303-4418 [cit. 2018-11-25]. DOI: 10.1021/cr030203g. ISSN 0009-2665. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr030203g>

- [43] ZHANG, S., K. XU a T. JOW. Low-temperature performance of Li-ion cells with a LiBF₄-based electrolyte. *Journal of Solid State Electrochemistry* [online]. 2003, 7(3), 147-151 [cit. 2018-11-25]. DOI: 10.1007/s10008-002-0300-9. ISSN 1432-8488. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10008-002-0300-9>
- [44] WENIGE a NIEMANN. Liquid Electrolyte Systems for Advanced Lithium Batteries [online]. Německo, 63-76 [cit. 2018-11-25]. Dostupné z: <https://www.cheric.org/PDF/Symposium/S-J2-0063.pdf>
- [45] BALBUENA, Perla a Yixuan WANG. Lithium-Ion Batteries: Solid-Electrolyte Interphase. Londýn: Imperial College Press, 2004. ISBN 978-1860943621.
- [46] ZOGG, Cornelia. A solid-state electrolyte that is able to compete with liquid electrolytes for rechargeable batteries Read more at: <https://phys.org/news/2017-06-solid-state-electrolyte-liquid-electrolytes-rechargeable.html#jCp>. *Phys.org* [online]. 2017-06-14 [cit. 2018-12-03]. Dostupné z: <https://phys.org/news/2017-06-solid-state-electrolyte-liquid-electrolytes-rechargeable.html>
- [47] CAO, Can, Zhuo-Bin LI, Xiao-Liang WANG, Xin-Bing ZHAO a Wei-Qiang HAN. Recent Advances in Inorganic Solid Electrolytes for Lithium Batteries. *Frontiers in Energy Research* [online]. 2014, 2 [cit. 2018-12-02]. DOI: 10.3389/fenrg.2014.00025. ISSN 2296-598X. Dostupné z: <http://journal.frontiersin.org/article/10.3389/fenrg.2014.00025/abstract>
- [48] Účinek mezní hranice zrn vzniklých interakcí mezi anorganickými nanočásticemi a polymerem. *Linka GE Electronics HK* [online]. 2018-08-28 [cit. 2018-12-03]. Dostupné z: <http://cz.linkageelectronicshk.com/info/the-effect-of-grain-boundary-effect-formed-by-29148596.html>
- [49] NEXcell Battery CO.,LTD. *Specification for Li-ion Rechargeable cylindrical battery* [online]. [cit. 2018-12-10]. Dostupné z: <https://www.gme.cz/data/attachments/dsh.540-448.1.pdf>
- [50] Li-ion Battery and Gauge Introduction. *Richtek* [online]. [cit. 2018-12-10]. Dostupné z: <https://www.richtek.com/Design%20Support/Technical%20Document/AN02>

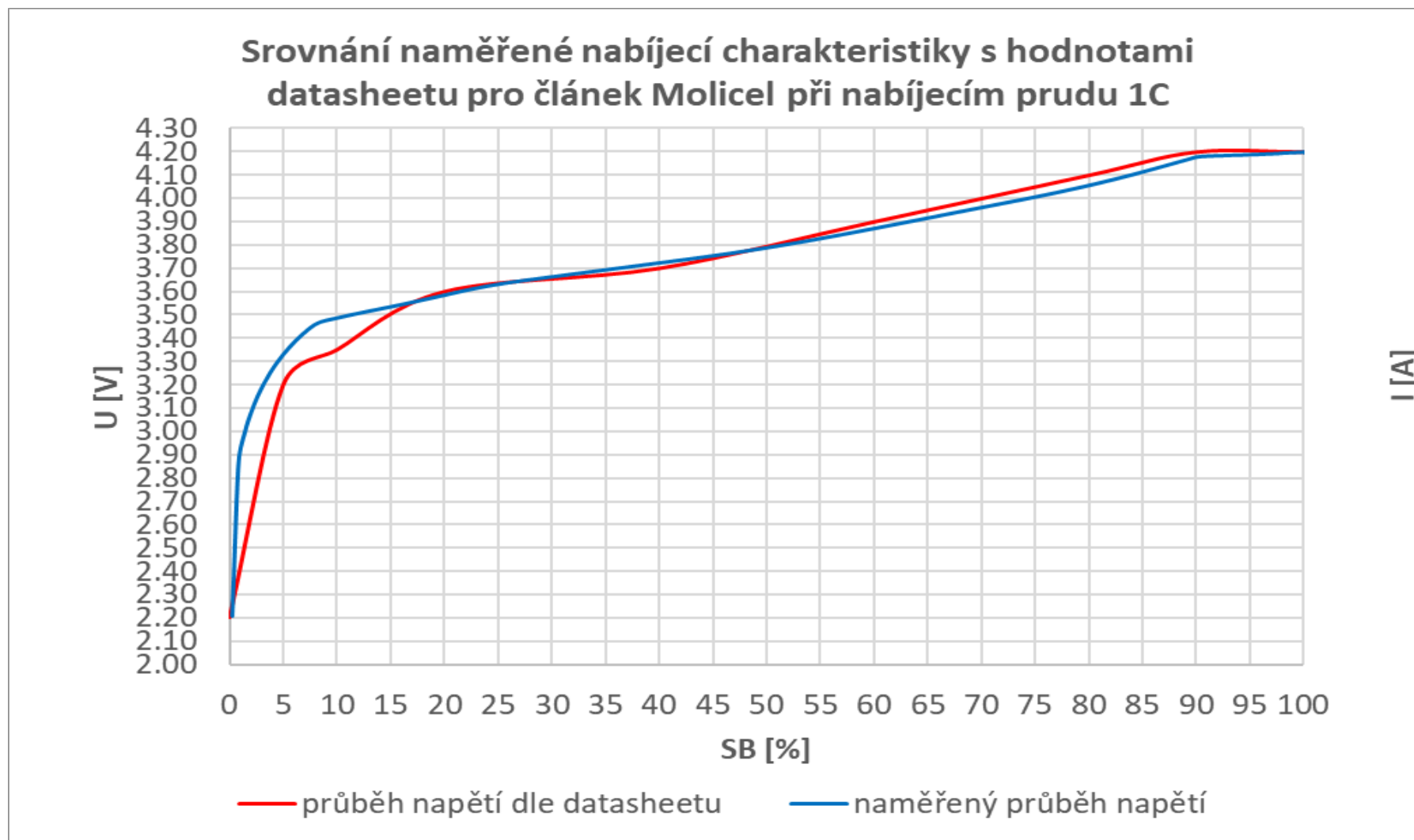
SEZNAM PŘÍLOH

A 1 Srovnání naměřené nabíjecí charakteristiky s hodnotami datasheetu pro článek Sony při nabíjecím proudu 1 C	73
A 2 Srovnání naměřené nabíjecí charakteristiky s hodnotami datasheetu pro článek Molicel při nabíjecím proudu 1 C	74
A 3 Výňatky z datasheetu	75

A 1 Srovnání naměřené nabíjecí charakteristiky s hodnotami datasheetu pro článek Sony při nabíjecím proudu 1 C.



A 2 Srovnání naměřené nabíjecí charakteristiky s hodnotami datasheetu pro článek Molicel při nabíjecím proudu 1C.



A 3 Výňatky z datasheetu

Samsung

Item	Specification
3.1 Nominal discharge capacity	2,500mAh Charge: 1.25A, 4.20V, CCCV 125mA cut-off, Discharge: 0.2C, 2.5V discharge cut-off
3.2 Nominal voltage	3.6V
3.3 Standard charge	CCCV, 1.25A, 4.20 \pm 0.05 V, 125mA cut-off
3.4 Rapid charge	CCCV, 4A, 4.20 \pm 0.05 V, 100mA cut-off
3.6 Charging time	Standard charge : 180min / 125mA cut-off Rapid charge: 60min (at 25 °C) / 100mA cut-off
3.7 Max. continuous discharge (Continuous)	20A(at 25 °C), 60% at 250 cycle
3.8 Discharge cut-off voltage End of discharge	2.5V
3.9 Cell weight	45.0g max
3.10 Cell dimension	Height : 64.85 \pm 0.15mm Diameter : 18.33 \pm 0.07mm
3.11 Operating temperature (surface temperature)	Charge : 0 to 50 °C (recommended recharge release < 45 °C) Discharge: -20 to 75 °C (recommended re-discharge release < 60 °C)
3.12 Storage temperature (Recovery 90% after storage)	1.5 year -30~25 °C (1*) 3 months -30~45 °C (1*) 1 month -30~60 °C (1*)

9 Discharge rate capabilities

Discharge capacity is measured with the various currents in under table and 2.5V cut-off after the standard charge.

	Discharge condition				
Current	0.50A	5A	10A	15A	20A
Relative Capacity	100%	97%	100%	97%	95%

Percentage index of the discharge at 25 °C at 10A (=2,450mAh) is 100%.

Temperature dependence of charge capacity

Capacity comparison at each temperature, measured with discharge constant current 10A and 2.5V cut-off after the standard charge is as follows.

	Charge temperature					Discharge temperature
	0℃	5℃	25℃	45℃	50℃	25℃
Relative capacity	80%	90%	100%	95%	95%	

Note: If charge temperature and discharge temperature is not the same, the interval for temperature change is 3 hours.

Percentage index of the discharge at 25℃ at 10A (=2,450mAh) is 100%.

Temperature dependence of discharge capacity

Capacity comparison at each temperature, measured with discharge constant current 10A and 2.5V cut-off after the standard charge is as follows.

Discharge temperature				
-20℃	-10℃	0℃	25℃	60℃
60%	75%	80%	100%	100%

Note: If charge temperature and discharge temperature is not the same, the interval for temperature change is 3 hours.

Percentage index of the discharge at 25℃ at 10A (=2,450mAh) is 100%.

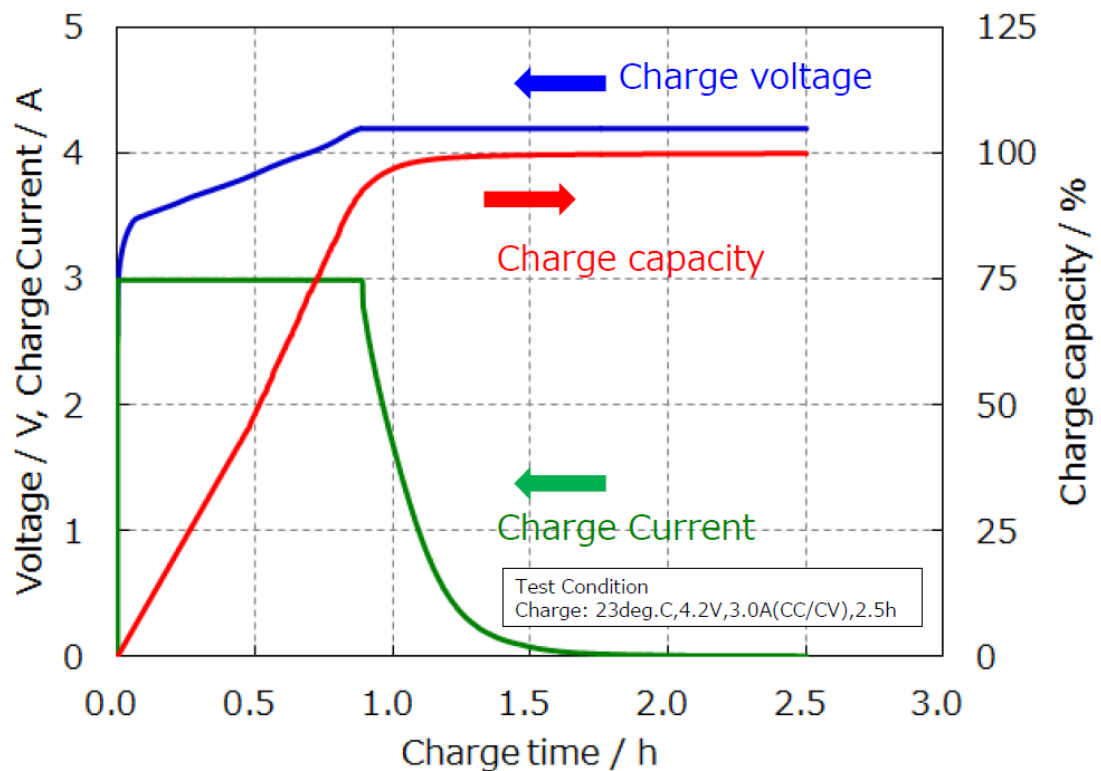
Molicel

Nominal Capacity at 0.2C	3130mAh 11.3Wh	discharge 2.0V cut off at 23°C
Rated Capacity at 0.2C	3000mAh 10.8Wh	discharge 2.0V cut off at 23°C
Capacity at 1C	3007mAh 10.8Wh	discharge 2.5V cut off at 23°C
Capacity at 10A	2940mAh 10.5Wh	discharge 2.5V cut off at 23°C
Nominal Voltage	3.6V	
Internal Impedance	12.8mΩ Typ.	measured by AC1kHz
Cycle Performance	60% Min. of Initial capacity at 500 cycles	7.5,15A discharge

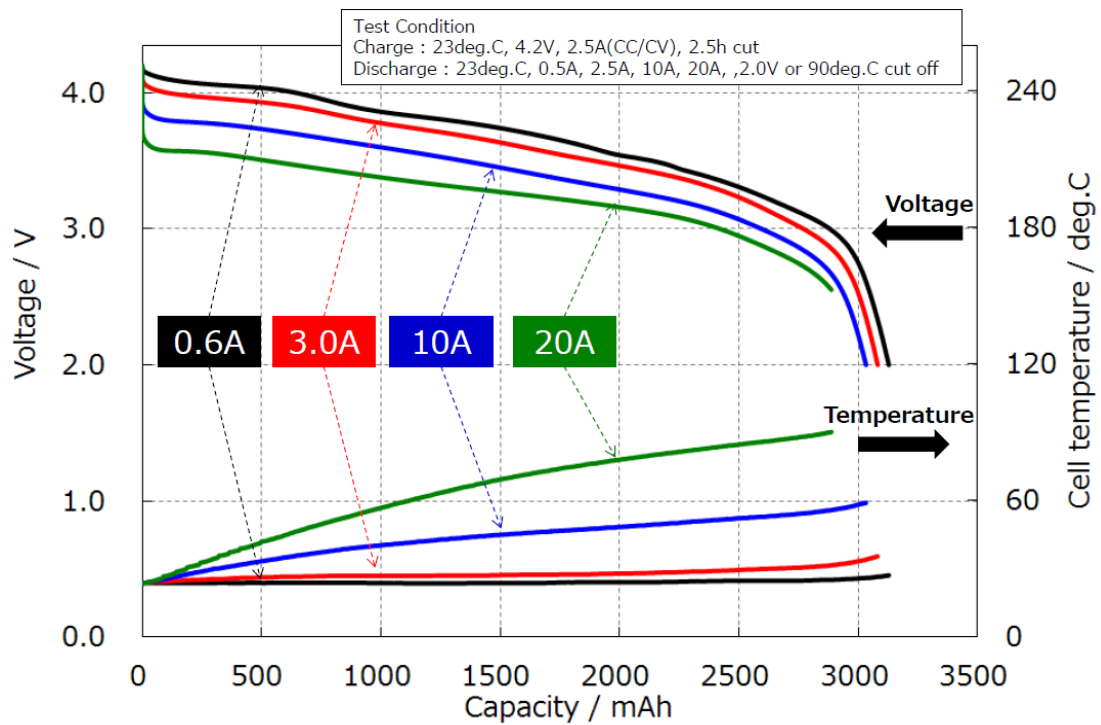
* Standard Charge Condition

Charge Method : constant current constant voltage
 Charge Up Voltage : $4.2 \pm 0.05\text{V}$
 Charge Current : 3.0A
 Charge Time : 2.5h
 Ambient Temperature: 23°C

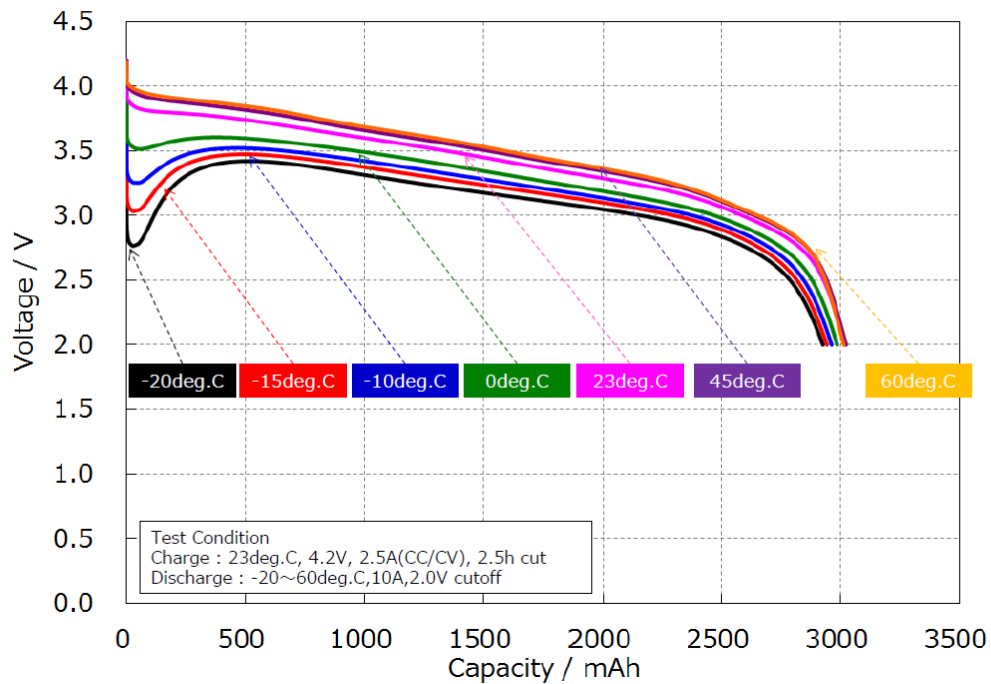
Charge Characteristics (US18650VTC6)



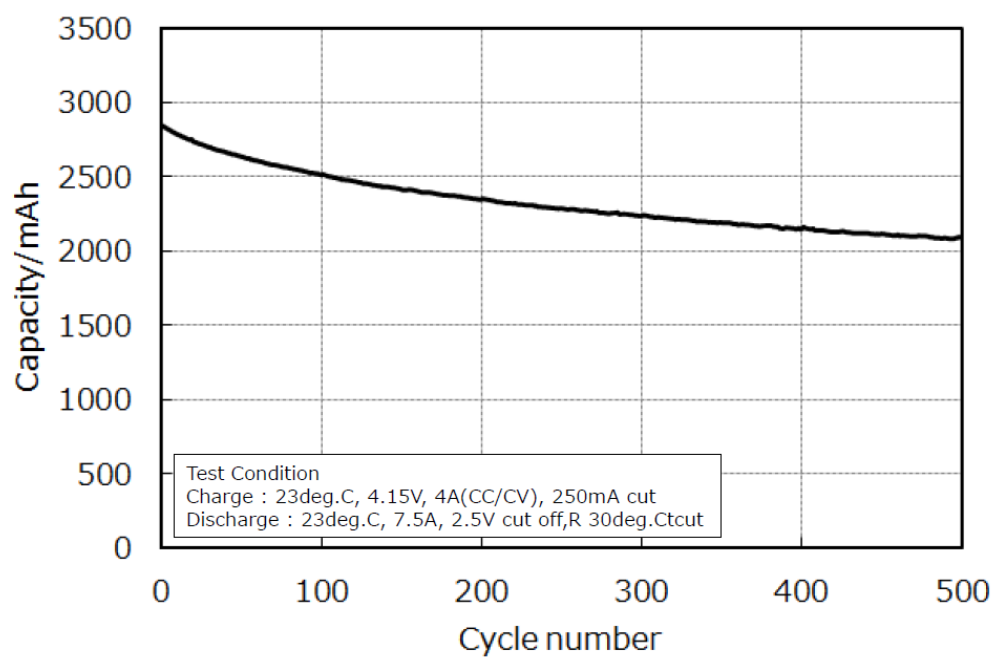
Discharge Load Characteristics (US18650VTC6)



Temperature Dependence of Discharge Curves (US18650VTC6)



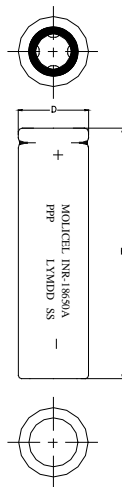
Cycle Life Performance (US18650VTC6)
7.5A discharge



CELL CHARACTERISTICS

Capacity	Minimum	2500 mAh
		9.0 Wh
Cell Voltage	Nominal	3.6 V
	Charge	4.2 V
	Discharge	2.0 V
Continuous Charge Current	Standard	2.5 A
	Maximum	5.0 A
Charge Time	Standard	1.5 hr
Continuous Discharge Current	Maximum	20 A
Internal Resistance	AC (1 KHz)	20 mΩ (Max)
Ambient Temperature	Charge	0°C to 60°C
	Discharge	-40°C to 60°C
Energy Density	Volumetric	520 Wh/l
	Gravimetric	205 Wh/kg

PHYSICAL CHARACTERISTICS

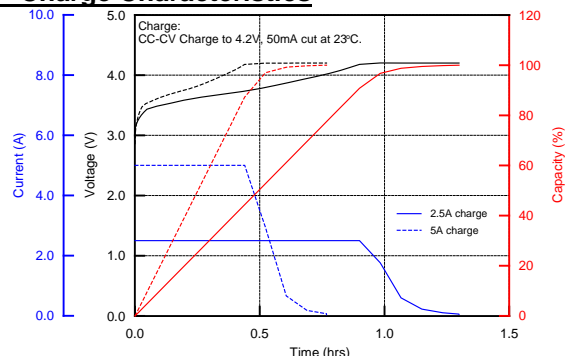


Shape	Cylindrical
Can	Steel
Diameter	18.6 mm (Max)
Height	65.2 mm (Max)
Weight	47 g (Max)

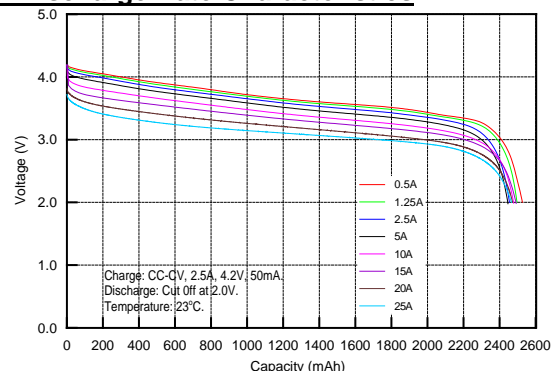
The information contained herein is for reference only and does not imply a performance guarantee or a product warranty. Specifications and characteristics are subject to change without prior notice.

For application specific information, please contact E-One Moli Energy Sales and Applications or the nearest MOLICEL® recognized agent.

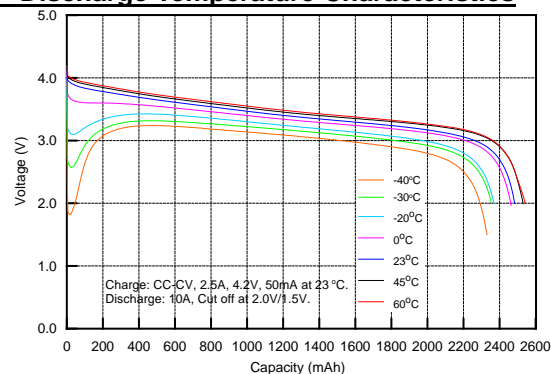
Charge Characteristics



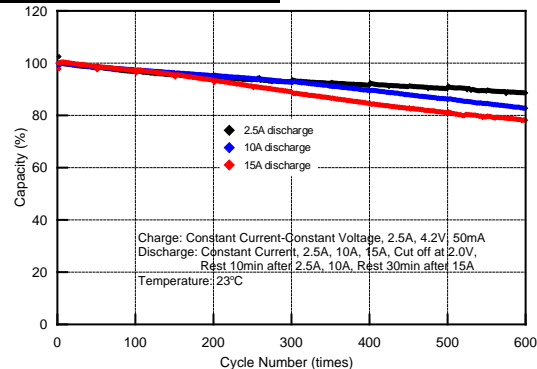
Discharge Rate Characteristics



Discharge Temperature Characteristics



Cycle Characteristics



1. General Information

1.1 Scope

This product specification defines the requirements of the rechargeable lithium ion battery to be supplied to the customer by LG Chem.

1.2 Application: Power Tools

1.3 Product classification: Cylindrical rechargeable lithium ion battery

1.4 Model name: 18650 HG2

2. Nominal Specification

Item	Condition / Note	Specification
2.1 Capacity	Std. charge / discharge	Nominal 3000 mAh (C_{nom})
2.2 Nominal Voltage	Average for Std. discharge	3.60V
2.3.1 Standard Charge (Refer to 4.1.1)	Constant current Constant voltage End condition(Cut off)	1500mA 4.2V 50mA
2.3.2 Fast charge (Refer to 4.1.3)	Constant current Constant voltage End condition(Cut off)	4000mA 4.2V 100mA
2.4 Max. Charge Voltage	-	$4.20 \pm 0.05V$
2.5 Max. Charge Current	-	4000mA
2.6.1 Standard Discharge (Refer to 4.1.2)	Constant current End voltage(Cut off)	600mA 2.5V
2.6.2 Fast Discharge (Refer to 4.1.3)	Constant current End voltage(Cut off)	10000mA , 20000mA 2.5V
2.7 Max. Discharge Current	For continuous discharge	20000mA
2.8 Weight	Max.	47.0 g
2.9 Operating Temperature (Cell Surface Temperature)	Charge Discharge	0 ~ 50℃ -20 ~ 75℃
2.10 Storage Temperature (for shipping state ¹)	1 month 3 month 1 year	-20 ~ 60℃ -20 ~ 45℃ -20 ~ 20℃

* Shipping state : About 40% capacity of fully charged state

4.1.2 Standard Discharge

“Standard Discharge” shall consist of discharging at a constant current of 600mA to 2.5V. Discharging is to be performed at $23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ unless otherwise noted (such as capacity versus temperature).

4.1.3 Fast Charge / Discharge condition

Cells shall be charged at constant current of 4000mA to 4.2V with end current of 100mA. Cells shall be discharged at constant current of 10000mA and 20000mA to 2.5V. Cells are to rest 10 minutes after charge and 30 minutes after discharge.

4.2 Electrical Specification

Item	Condition	Specification
4.2.1 Initial AC Impedance	Cell shall be measured at 1kHz after charge per 4.1.1.	$\leq 20\text{ m}\Omega$, without PTC
4.2.2 Initial Capacity	Cell shall be charged per 4.1.1 and discharged per 4.1.2 within 1h after full charge.	3000 mAh (C_{nom})
4.2.3 Cycle Life	Cells shall be charged and discharged per 4.1.3, 300 cycles(10A) and 200 cycles(20A) .A cycle is defined as one charge and one discharge. 301 st (10A) and 201 st (20A) discharge capacity shall be measured per 4.1.1 and 4.1.2	$\geq 70\%$ (of C_{nom} in 2.1)

4.3 Environmental specification.

Item	Condition	Specification
4.3.1 Storage Characteristics	Cells shall be charged per 4.1.1 and stored in a temperature-controlled environment at $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ for 30 days. After storage, cells shall be discharged per 4.1.2 to obtain the remaining capacity*.	Capacity remaining rate $\geq 90\%$ (of C_{nom} in 2.1)
4.3.2 High Temperature Storage Test	Cells shall be charged per 4.1.1 and stored in a temperature-controlled environment at 60°C for 1 week. After storage, cells shall be discharged per 4.1.2 and cycled per 4.1.1 and 4.1.2 for 3 cycles to obtain recovered capacity*.	No leakage, Capacity recovery rate $\geq 80\%$ (of C_{nom} in 2.1)

* Remaining Capacity : After storage, cells shall be discharged with standard condition(4.1.2) to measure the remaining capacity.

** Recovery Capacity : After storage, cells shall be discharged with standard discharge condition(4.1.2), and then cells shall be charged with standard charge condition(4.1.1), and then discharged with standard discharge condition(4.1.2). This charge / discharge cycle shall be repeated three times to measure the recovery capacity.

4.3.3 Thermal Shock Test	65°C (8h) ← 3hrs → -20°C (8h) for 8 cycles with cells charged per 4.1.1 After test, cells are discharged per 4.1.2 and cycled per 4.1.1 and 4.1.2 for 3 cycles to obtain recovered capacity.		No leakage Capacity recovery rate ≥ 80% (of C _{nom} in 2.1)
4.3.4 Temperature Dependency of Capacity	Cells shall be charged per 4.1.1 at 23°C ± 2°C and discharged per 4.1.2 at the following temperatures.		
	Charge	Discharge	Capacity
	23°C	-10°C	60% (of C _{nom} in 2.1)
		0°C	80% (of C _{nom} in 2.1)
		23°C	100% (of C _{nom} in 2.1)
		60°C	95% (of C _{nom} in 2.1)

4.4 Mechanical Specification

Item	Condition	Specification
4.4.1 Drop Test	Cells charged per 4.1.1 are dropped onto an oak board from 1 meter height for 1 cycle, 2 drops from each cell terminal and 1 drop from side of cell. (Total number of drops =3).	No leakage No temperature rising
4.4.2 Vibration Test	Cells charged per 4.1.1 are vibrated for 90 minutes per each of the three mutually perpendicular axes (x, y, z) with total excursion of 0.8mm, frequency of 10Hz to 55Hz and sweep of 1Hz change per minute.	No leakage

4.5 Safety Specification

Item	Condition	Specification
4.5.1 Overcharge Test	Cells are discharged per 4.1.2, then charged at constant current of 3 times the max. Charge condition and constant voltage of 4.2V while tapering the charge current. Charging is continued for 7 hours (Per UL1642).	No explosion, No fire
4.5.2 External Short - Circuited Test	Cells are charged per 4.1.1, and the positive and negative terminal is connected by a 100 mΩ-wire for 1 hour (Per UL1642).	No explosion, No fire